

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

5-263-0

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Frag,
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Berlin,
W. GIBBS-Newport, W. HEMPEL-Dresden, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen,
K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-London,
L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. E. ROSCOE-London,
K. SEUBERT-Tübingen, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London,
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

begründet von

Gerhard Krüss

in München.

Achter Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1895.

Zeitschrift

Angewandte Chemie

Band 1

1. Heft
Herausgegeben von Dr. W. Ostwald
Verlag von W. Engelmann
Leipzig

Verlag

Verlag

Verlag

Verlag

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
CLEMENS WINKLER, Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt	1
J. TRAUBE, Das atomare und molekulare Lösungsvolumen	12
J. TRAUBE, Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente	77
E. A. SCHNEIDER, Kritische Studien auf dem Gebiete der Chemie des Titans	81
E. A. SCHNEIDER, Über die Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin	98
N. KURNAKOW, Über den Einfluß der Hydratation auf die Löslichkeit. Mit 2 Figuren im Text	103
A. PICCINI, Über die Lösungen des grünen Chromchlorids $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	115
M. CAREY LEA, Über einige neue Darstellungsmethoden von Platinchloriden und die wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorides	121
G. F. CAMPBELL, Über die Doppel-Chloride, -Bromide und -Jodide des Cäsiums mit Kobalt und Nickel	126
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. II. Mit 8 Figuren im Text.	153
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen III.	189
MARY E. PENNINGTON und EDGAR F. SMITH, Über das Atomgewicht von Wolfram	198
EDGAR F. SMITH und EN. D. DESI, Über das Atomgewicht des Wolframs	205
A. W. GRODSPEED und EDGAR F. SMITH, Über die spezifische Wärme des metallischen Wolframs	207
H. ARCTOWSKI, Über die doppelte Umsetzung bei gasförmigen Körpern. Mit 2 Figuren im Text	213
GERHARD KRÜSS †. Mit Porträt	243
TH. WILL. RICHARDS, Neubestimmung des Atomgewichts von Strontium. I. Mit 3 Figuren im Text	253
F. FOERSTER, Über die Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen. Mit 2 Figuren im Text	274
CLEMENS WINKLER, Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt	291
KARL SEUBERT und WILLIAM POLLARD, Über die acidimetrische Bestimmung der Molybdänsäure	296
PAUL JANNASCH und A. RÖTTGEN, Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. X.	302
H. ARCTOWSKI, Über die Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff. Mit 1 Figur im Text.	314

	Seite
K. A. HOFMANN und O. F. WIEDE, Neue Nitrosoverbindungen des Eisens	318
J. TRAUBE, Über die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionisation (elektrolytischen Dissoziation). V.	323
J. TRAUBE, Molekulargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe. VI.	338
R. BRAUNS, Über die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin	348
PAUL JANNASCH und P. WEINGARTEN, Eine allgemein anwendbare einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Silikaten .	352
PAUL JANNASCH und P. WEINGARTEN, Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians	356
PAUL JANNASCH, Über die Aufschliessung der Silikate unter Anwendung von reinem Bleikarbonat.	364
J. MESSNER, Über krystallisierte Kupferferrocyanide	368
Th. W. RICHARDS und H. G. PARKER, Über die Einschliessung von Baryum- chlorid durch Baryumsulfat	413
W. SPRING, Über Farbe, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes	424
KARL SEUBERT und WILL. POLLARD, Über das Atomgewicht des Molybdäns	434
GERHARD KRÜSS und OSKAR UNGER, Die Schwermetallsalze der Bichromsäure	452

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie	129.	224.	394.	464
Anorganische Chemie	135.	220.	400.	465
Analytische und angewandte Chemie	142.	236.	406.	467
Mineralogie und Krystallographie			146.	471

Bücherschau	151.	240.	409
Sachregister			475
Autorenregister			485

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Von

CLEMENS WINKLER.

Die Frage nach der Höhe der Atomgewichte des Nickels und des Kobalts kann noch immer nicht als endgültig entschieden angesehen werden, und sie wird nicht zur Ruhe kommen, solange es nicht gelungen ist, eine wirklich einwandfreie Methode zur Bestimmung dieser Atomgewichte ausfindig zu machen. Der Weg, auf welchem ich¹ das Ziel zuletzt zu erreichen gesucht habe, läßt, wie ich selbst bekennen muß, hinsichtlich seiner Zuverlässigkeit Zweifel offen, und wenn ich mir auch das Zeugnis geben darf, mit aller Sorgfalt gearbeitet zu haben, so bin ich doch weit davon entfernt, die Mängel zu unterschätzen, die der von mir benutzten Bestimmungsmethode zum Vorwurf gemacht werden können.

Bekanntlich bestand diese Methode darin, daß das in Betracht kommende, elektrolytisch auf Platin niedergeschlagene Metall nach erfolgter Wägung in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die erhaltene Lösung verdampft und der Rückstand durch allmähliches Erhitzen auf 150° in wasserfreies, neutrales Chlorid übergeführt wurde, dessen Chlorgehalt man dann auf gewichts- oder maßanalytischem Wege bestimmte. Der schwache Punkt dieses Verfahrens liegt darin, daß sich der Beweis für die wirkliche Neutralität der so erhaltenen Chloride nicht erbringen läßt, und daß, namentlich beim Kobalt, die Möglichkeit der Bildung von etwas basischem Salz nicht ausgeschlossen ist, wiewohl spätere Untersuchungen diese unwahrscheinlich gemacht haben. Jede Unsicherheit in dieser Hinsicht ist aber um deshalb von besonderem Belang, weil ich das Atomgewicht des Kobalts höher ($\text{Co} = 59.67$) gefunden hatte, als dasjenige des Nickels ($\text{Ni} = 58.90$), während nach den sonstigen Eigenschaften beider Metalle auf Grund des Gesetzes der Periodizität eher das Umgekehrte zu erwarten gewesen wäre.

Unter solchen Umständen hielt ich es für notwendig, eine Revision der Atomgewichte von Nickel und Kobalt vorzunehmen, um vor allem mit Zuverlässigkeit festzustellen, welches von ihnen

¹ Diese Zeitschr. 4, 10, 462.

das höhere sei. Denn daſs dieselben, wie bisher vielfach angenommen worden, gleiche Werte darstellen könnten, erscheint heute undenkbar.

Bei den zu gedachtem Zwecke durchgeführten, im Nachstehenden beschriebenen Versuchen wurden, wo anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, vollkommen reine, elektrolytisch auf Platin niedergeschlagene Metalle verwendet, für deren Darstellung ich dem Direktor der sächsischen Privat-Blaufarbenwerke, Herrn FERDINAND BISCHOFF, welcher sie veranlafste, und Herrn Ingenieur ALFRED THIEMANN, Hüttenchemiker beim Blaufarbenwerke Pfannenstiel, welcher sie durchführte, zu besonderem Danke verpflichtet bin. Die elektrolytische Abscheidung erfolgte aus mit schwefelsaurem Ammonium und überschüssigem Ammoniak versetzter schwefelsaurer Lösung unter Anwendung eines durch eine Dynamomaschine erzeugten Stromes von 0.1—0.2 A. bei 6 V. Spannung. Sie wurde so lange fortgesetzt, bis die Metallschicht sich in Gestalt dünner, gerollter Bleche freiwillig von der Platinelektrode ablöste. Beim Nickel geschah dies rascher und leichter, als beim Kobalt; die Blechrollen waren an der Seite, mit welcher sie am Platin angelegen hatten, schön glänzend, an der anderen dagegen zeigten sie matte Oberfläche.

1. Umsetzung der Metalle mit einer Auflösung von Kaliumgoldbromid.

Im Jahre 1867 hatte ich¹ versucht, die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts durch Behandlung dieser Metalle mit einer im Überschufs angewendeten Auflösung von Natriumgoldchlorid und Wägung des dabei zur Abscheidung gelangten Goldes zu bestimmen. Spätere Untersuchungen² lieſsen jedoch diese Methode als nicht völlig vertrauenswürdig erscheinen, weil, wenigstens bei Anwendung nichtregulinischer Metalle, das abgeschiedene Gold einen kleinen Rückhalt an Nickel oder Kobalt aufwies. Vielleicht war hierbei, Abwesenheit von Alkali vorausgesetzt, nur mechanische Einhüllung im Spiele, wenigstens wurde in mehreren Fällen, z. B. bei der Behandlung von hauchdünn auf Platin niedergeschlagenem Nickel mit der Goldlösung, vollkommene Umsetzung erreicht. Bei Anwendung regulinischer Metalle tritt die vorerwähnte Störung nicht

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 18.

² Vergl. G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11 und CL. WINKLER, ebendasselbst **22**, 890.

ein, aber leider lassen sich diese in wirklich reinem Zustande nicht beschaffen.

Da Natriumgoldchlorid ein nicht leicht ganz säurefrei zu beschaffendes Salz ist, so hatte F. W. CLARKE¹ die Güte, mir die Anwendung des prachtvoll krystallisierenden Kaliumgoldbromides an seiner Stelle zu empfehlen. Leider aber zeigte sich auch dieses Salz nicht geeignet für den vorliegenden Zweck, weil es selbst bei langer Einwirkung seiner Lösung auf elektrolytisch gefälltes Nickel oder Kobalt nicht gelang, ein von diesen Metallen völlig freies Gold zu erhalten.

2. Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure und Bestimmung des entwickelten Wasserstoffes.

Die ursprüngliche Absicht ging dahin, gewogene Mengen von Nickel und Kobalt in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und das Volumen des entwickelten Wasserstoffgases unter Anwendung von G. LUNGES Gasvolumeter zu messen. Es mußte jedoch von diesem Verfahren Abstand genommen werden, weil seine Ausführung mancherlei Schwierigkeiten und Unsicherheiten mit sich brachte, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Nicht glücklicher war ich bei einer grossen Anzahl von Versuchen, die darauf gerichtet waren, das beim Erwärmen der Metalle mit platinchloridhaltiger Salzsäure entwickelte Wasserstoffgas nach Verdünnung desselben mittels eines durch den Apparat gesaugten Luftstromes und sorgfältiger Waschung und Trocknung der Verbrennung durch glühendes Kupferoxyd zu unterwerfen und das gebildete Wasser zur Wägung zu bringen. Die Versuche wurden zunächst nur mit den käuflichen gewalzten Metallen angestellt und ihre Ergebnisse hätten, da diese nicht genügend rein sind, überhaupt nicht entscheidend sein können; es wichen die erhaltenen Zahlen aber auch zu sehr von einander ab, als daß man der Methode Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck hätte zusprechen können. Die gefundenen Werte bewegten sich beim Nickel zwischen 58.9494 und 59.2241, beim Kobalt zwischen 59.0161 und 59.3487 und diese Abweichungen werden erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Wägung verhältnismässig grosser Absorptionsapparate an sich schon leicht Fehler mit sich bringt, diese sich aber im vorliegenden Falle umsomehr bemerkbar machen mußten, als die ermittelten Atomgewichte

¹ F. W. CLARKE, *Brief*, Washington, den 21. April 1894.

direkt auf das niedrige Atomgewicht des Wasserstoffes bezogen wurden.

3. Behandlung der Metalle mit überschüssiger Jodlösung und Rückmessung des Jodüberschusses.

Die genaueste gewichtsanalytische Bestimmung des Nickels und des Kobaltes ist bekanntlich die elektrolytische, bei welcher die Metalle aus ammoniakalischer oder oxalsaurer Lösung unter Einhaltung der geeigneten Stromstärke auf eine gewogene Platinelektrode niedergeschlagen werden. Die Metallschicht fällt, da ihr Gewicht zweckmässig nicht mehr als 0.3 g beträgt, entsprechend der meist bedeutenden Kathodenoberfläche, sehr dünn aus, und kann schon deshalb durch geeignete Agentien leicht wieder in Lösung gebracht werden.

Es wurde nun gefunden, dass eine Auflösung von Jod in Jodkalium von annähernd zehntelnormaler Stärke, also mit etwa 12.7 g Jod im Liter, wenn man sie im Überschuss anwendet, die Metallschicht unter Bildung löslichen Jodids in einigen Stunden wegnimmt, und dass sich hierauf der verbliebene Jodüberschuss, ohne dass die helle, grüne oder rote Farbe der Lösung störend wirkt, mit bekannter Schärfe durch thioschwefelsaures Natrium unter Stärkezusatz zurückmessen lässt. Man durfte erwarten, dass sich hierauf eine einwurfsfreie Methode zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt gründen lassen werde, vorausgesetzt natürlich, dass nicht auch die Platinelektrode in Berührung mit der Jodlösung Angriff erlitt. Ein solcher fand in der That nicht statt; selbst wenn man einen gewogenen Platinkonus 10 Tage lang in der Jodlösung verweilen liess, erlitt sein Gewicht nicht die mindeste Veränderung.

Als jedoch unter Verwendung einer mit höchster Sorgfalt bereiteten Jodlösung von bekanntem Gehalte zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen selbst geschritten wurde, ergab sich eine beachtenswerte Wahrnehmung. Das elektrolytisch gefällte Nickel, mit welchem auch die Vorversuche gemacht worden waren, löste sich zwar vollkommen auf, das Platin rein weiss und blank zurücklassend, beim Kobalt jedoch hinterblieb ein hauchdünner, oft irisierender Überzug von dunkelbrauner Farbe, der den Platinkonus meist nicht gleichmässig, sondern vorwiegend nach seiner oberen und unteren Begrenzung hin bekleidete, und sich bei starkem Hin- und Herbewegen desselben innerhalb der Flüssigkeit bisweilen als dünnes Häutchen von der Platinfläche ablöste. Dieser Überzug bestand aus

Kobaltoxyd, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, und seine Bildung trat unter allen Umständen ein, gleichviel, aus welcher Lösung man die elektrolytische Abscheidung des Kobalts vornahm und bei welcher Stromstärke sie erfolgte. Nur machte sich die Oxydbildung unter verschiedenen Verhältnissen verschieden stark bemerkbar. Bei Anwendung von ammoniakalischer Lösung schien sie reichlicher zu erfolgen als bei Anwendung von oxalsaurer, die Gegenwart eines kräftigen Reduktionsmittels, z. B. schwefelsauren Hydroxylamins, schien sie zu vermindern, doch liegen hierüber nur wenige Versuche vor. Von entschiedenem Einfluß auf die Oxydbildung war ferner die Stromstärke, und zwar pflegte sie im allgemeinen mit dieser zu steigen. Auf Kobaltwerken, wo man große Übung in der Ausführung elektrolytischer Kobaltbestimmungen hat, wird die Fällung auf die bekannten konischen oder cylindrischen Platinelektroden aus schwefelsaurer, mit schwefelsaurem Ammonium versetzter und mit Ammoniak übersättigter Lösung vorgenommen. Erfahrungsmäßig eignet sich hierzu am besten ein Strom von 0.1 bis 0.2 Amp. bei 4 bis 6 Volt Spannung. Aber der so erhaltene Kobalt-niederschlag ist, selbst wenn seine Oberfläche gleichmäßig grau, und nicht, wie das vielfach der Fall, bräunlich-fleckig erscheinen sollte, stets etwas oxydhaltig, und seine Behandlung mit Jodlösung hat ergeben, daß im ungünstigsten Falle bis zu 1.88% der gesamten Kobaltmenge als Oxyd darin vorhanden sein können. Wenn dieser Betrag auch nur ausnahmsweise erreicht wird, so ergibt sich doch aus den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen, daß der elektrolytischen Kobaltbestimmung nicht die absolute Genauigkeit zukommt, die man ihr bisher zugesprochen hat. Allerdings ist der Fehler, den sie in sich schließt, nicht so groß, daß er ihre Anwendbarkeit für analytische Zwecke in Frage stellen könnte, vielmehr wird sie nach wie vor als die beste Kobaltbestimmungsmethode anzusehen sein, wohl aber muß der früher nicht geahnte Oxydgehalt des elektrolytisch gefällten Kobalts, selbst wenn er, wie sich annehmen läßt, nur ein geringer gewesen ist, die Richtigkeit der früher von mir vorgenommenen Atomgewichtsbestimmung beeinflussen haben, und deshalb schon war deren Wiederholung mit wirklich oxydfreiem Kobaltmetall unerläßlich.

Je stärker die Schicht des elektrolytisch auf Platinblech niedergeschlagenen Kobalts ist, desto geringer ist dessen relativer Oxydgehalt. Als die Elektrolyse so lange fortgesetzt wurde, daß das Metall sich in Gestalt dünnen Bleches von der Unterlage ablöste,

zeigte sich die dem Platin zugewendete Seite vollkommen blank, während die entgegengesetzte mattgrau und mehr oder minder angelaufen erschien. Als man das Kobaltblech in einem Strome von sorgfältigst gereinigtem Wasserstoffgas zum Rotglühen erhitzte und es hierauf darin erkalten liefs, nahm es gleichmäfsig metallische Oberfläche an und wurde nun von Jodlösung ohne Hinterlassung jedweden Rückstandes aufgenommen. 3.2812 g elektrolytisch gefälltes Kobalt lieferten beim Erhitzen in Wasserstoff 3.2728 g reduziertes Metall, die Gewichtsabnahme betrug also 0.26 %, woraus hervorgeht, dafs der Kobaltniederschlag 0.62 % $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ enthalten hatte, oder dafs 0.36 % sämtlichen Kobalts in Gestalt von hydratischem Oxyd darin vorhanden gewesen waren. Bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels wurde zwar keine Oxydbildung beobachtet, trotzdem aber nahm man auch bei diesem Metall hinterher die Erhitzung in reinem Wasserstoff vor.

Die so dargestellten Metalle waren es nun, deren man sich zur Bestimmung der Atomgewichte bediente. Zu ihrer Überführung in Jodide verwendete man Jod von vollkommener Reinheit. Um dasselbe zu erhalten, wurde Jodum resublimatum des Handels mit 10 % seines Gewichtes frisch geglühten Jodkaliums innig zusammengerieben, das Gemenge mehrere Wochen lang, auf flache Schalen ausgebreitet, in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure in der Luftleere stehen gelassen und sodann in einer Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Halse höchst allmählich der Sublimation unterworfen. Das so in grofsen Krystallblättern gewonnene Jod wurde in ein völlig trockenes, dicht schliessendes Stöpselglas übergeführt und aus diesem nach Bedarf entnommen. Man verwendete es in festem Zustande und nicht in Gestalt einer Lösung von bekanntem Gehalte, hatte also bei jeder Bestimmung mehrere Wägungen zu machen, einmal diejenige des fraglichen Metalles, und ferner die des zu seiner Auflösung dienenden Jodes, welches natürlich in geeignetem Überschufs angewendet werden mufste. Alle Wägungen erfolgten im cylindrischen Wägegläschen mit eingeschliffenem, dünnem Hohlstopfen, von denen diejenigen, welche zur Aufnahme des Jodes dienten, so geräumig waren, dafs in ihnen gleich die Auflösung des Metalles unter dichtem Verschluss vorgenommen werden konnte. 1 Gewichtsteil Metall erfordert rund 4.3 Gewichtsteile Jod zur Auflösung; statt dessen wurden annähernd 5 Gewichtsteile im verschlossenen Wägegläschen zur genauen Abwägung gebracht, hierauf ebensoviel Jodkalium in Gestalt einer 40 % igen

Lösung aus einer Pipette zugesetzt, das in einem anderen Gläschen abgewogene Metall zugegeben und das Ganze im verschlossenen Zustande einen Tag lang sich selbst überlassen. In dieser Zeit vollzog sich die Auflösung der Metalle ruhig und ohne irgendwelche Gasentwicklung, nur machte sich im Anfange ganz schwache Erwärmung bemerkbar.

Die Bestimmung des verbliebenen Jodüberschusses erfolgte titrimetrisch mit Hilfe einer Auflösung von thioschwefelsaurem Natrium von annähernd zehntelnormaler Stärke, wie sie durch Auflösen von 25 g des reinen, krystallisierten Salzes und Verdünnen der Lösung auf 1 Liter erhalten worden war. Zur Messung diente eine in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte, mit Schwimmer versehene Bürette, die man vorher sorglich auf Gleichmäßigkeit der Teilung geprüft hatte. Mehr war nicht nötig, denn es bildete diese Bürette das einzige in Anwendung kommende Meßinstrument und die absolute Richtigkeit ihrer Teilung brauchte deshalb gar nicht in Betracht gezogen zu werden. Die Bestimmung des Titors der Thiosulfatlösung erfolgte unter Anwendung von in vorbeschriebener Weise abgewogenen Mengen reinen Jods, die gleich im Wägegläschen in Jodkaliumlösung aufgelöst wurden und welche man der bei späteren Rücktitrierungen in Betracht kommenden Menge annähernd entsprechend bemafs, so dafs also immer unter gleichen Verhältnissen gearbeitet wurde. Bei allen Titrierungen diente Stärkelösung als Indikator und vor jeder Ablesung gönnte man der Titerflüssigkeit zwei Minuten Zeit zum Zusammenfließen.

Unter Anwendung einer Auflösung von thioschwefelsaurem Natrium, von welcher 1 ccm 0.012645 g Jod entsprach, wurden nun folgende Ergebnisse erhalten:

1. Nickel.

	An- gewendetes Nickel g	An- gewendetes Jod g	Verbrauchtes thioschwefelsaures Natrium 1 ccm = 0.012645 g J ccm	Verbrauchtes Jod g	Atom- gewicht
1	0.5144	2.4862	21.25	2.217494	58.6702
2	0.4983	2.4688	25.33	2.148502	58.6918
3	0.5265	2.4875	17.30	2.268742	58.7268
4	0.6889	3.2752	24.08	2.970709	58.6828
5	0.6876	3.2914	25.74	2.965918	58.6678

Mittel 58.6878

2. Kobalt.

	An- gewendetes Kobalt g	An- gewendetes Jod g	Verbrauchtes thioschwefelsaures Natrium 1 ccm = 0.012645 g J ccm	Verbrauchtes Jod g	Atom- gewicht
1	0.4999	2.4810	27.85	2.128837	59.4242
2	0.5084	2.4903	25.35	2.166750	59.3772
3	0.5290	2.4846	18.21	2.254335	59.3828
4	0.6822	3.2966	30.70	2.908399	59.3582
5	0.6715	3.2722	32.47	2.861617	59.3824

Mittel 59.3849

Die so erhaltenen Werte weichen von den durch die Analyse der Chloride ermittelten ($\text{Ni} = 58.90$, $\text{Co} = 59.67$) etwas ab. Das Atomgewicht des Nickels wurde um 0.31, das des Kobalts um 0.28 niedriger als vorher gefunden, aber auch diesmal hat sich, wie früher, für das Kobalt ein um 0.7 höheres Atomgewicht ergeben, so daß also in dieser Hinsicht Übereinstimmung herrscht.

Um ganz sicher zu gehen, wurde jedoch die vorbeschriebene Arbeit mehrere Monate später nochmals durchgeführt und zwar unter Verwendung von neuhergestellten Metallen und ebenso von frisch bereitetem reinsten Jod, sowie einer neuen Auflösung von thioschwefelsaurem Natrium, deren Wirkungswert diesmal in früher beschriebener Weise zu 0.012610 g Jod pro Kubikcentimeter festgestellt wurde.

Über die elektrolytische Darstellung von reinem Nickel und Kobalt hatte man inmittelst beim Blaufarbenwerke Pfannenstiel weitere Erfahrungen gesammelt und bewirkte dieselbe in der Folge auf das zufriedenstellendste in nachstehender Weise:

Zur Darstellung des Nickels verwendete man eine Auflösung von reinstem schwefelsauren Nickel, welche 32.8400 g Nickel im Liter enthielt. Der damit bereitete Elektrolyt bestand aus:

200 ccm Nickelsulfatlösung,
30 g schwefelsaurem Ammonium,
50 „ Ammoniak von 0.905 spez. Gew.,
250 ccm Wasser.

Da das auf Platin niedergeschlagene Nickel sich von dessen Oberfläche nur schwierig loslöste, so benutzte man mit vorzüglichem Erfolge als Kathode ein starkes poliertes Nickelblech von 9.7 cm Länge und 7.9 cm Breite, als Anode hingegen ein ebensolches Platinblech. Als Stromquelle diente eine Dynamomaschine, in deren

Leitung so viele Widerstände eingeschaltet worden waren, daß bei 2.8 Volt Spannung die Stromstärke 0.8 Amp. betrug. Die Stromdichte war demnach $D_{100} = 0.5$ Amp. Wenn der Nickelniederschlag eine gewisse Stärke erreicht hatte, so begann er sich freiwillig in dünnen, mehr oder minder gerollten Blättern von seiner Unterlage abzulösen, und es wurden auf solche Weise im Verlaufe von 20 Stunden 13.13 g reines Nickel erhalten. Dasselbe war weiß und glänzend, doch zeigte seine Farbe, mit derjenigen des Kobalts verglichen, einen deutlichen Stich ins Gelbe. Anlauffarben und oxydische Flecke fehlten vollständig; trotzdem unterwarf man das Metall noch der Erhitzung in einem Strome von trockenem Wasserstoff, welcher vorher zum Zweck seiner Reinigung eine glühende Schicht von zusammengerolltem Eisendrahtgewebe passiert hatte. Es trat hierbei nicht die mindeste Gewichtsveränderung ein, ein Beweis dafür, daß das elektrolytisch niedergeschlagene Nickel wirklich rein metallische Beschaffenheit besessen hatte.

Zur Darstellung des Kobalts diente reines schwefelsaures Kobalt, wie man es, gemengt mit schwefelsaurem Ammonium, durch Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit Schwefelsäure erhalten hatte. Die wässrige Lösung desselben enthielt 11.6400 g Kobalt im Liter. Der damit bereitete Elektrolyt bestand aus:

100 ccm Kobaltsulfatlösung,
 30 g schwefelsaurem Ammonium,
 30 „ Ammoniak von 0.905 spez. Gew.,
 500 ccm Wasser.

Die Kathode wurde durch ein Platinblech von 9.4 cm Länge und 5.9 cm Breite gebildet und ein gleiches Platinblech diente als Anode. Die Stromstärke betrug bei 3.0 Volt Spannung 0.7 Amp., die Stromdichte also $D_{100} = 0.6$ Amp. Die Ausfällung des vorerwähnten Elektrolytes wurde siebenmal hinter einander vorgenommen, die dabei abgeschiedene Kobaltmenge betrug 8.1330 g und davon ließen sich 7.3190 g in Gestalt eines zusammenhängenden, ziemlich starken Bleches von der Kathode abtrennen. Das Metall war an der Seite, mit der es am Platin angelegen hatte, lebhaft glänzend, an der entgegengesetzten matt und grau, doch zeigte es sich nicht angelaufen und schien wenig Oxyd zu enthalten. Bei der Erhitzung in reinem Wasserstoff erlitt es eine Gewichtsabnahme von 0.23 %; demnach hätte sein Gehalt an Kobaltoxyd ($\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) 0.55 % betragen, oder es wären 0.32 % der gesamten Kobaltmenge als Oxyd zur Abscheidung gelangt gewesen.

Bei einer zweiten Darstellung bestand der Elektrolyt aus:

250 ccm Kobaltsulfatlösung,
30 g schwefelsaurem Ammonium,
50 „ Ammoniak von 0.905 spez. Gew.,
250 ccm Wasser.

Als Kathode diente ein poliertes Nickelblech von 9.0 cm Länge und 7.6 cm Breite, als Anode ein Platinblech. Die Stromstärke betrug bei 3.2 Volt Spannung 0.8 Amp., die Stromdichte also $D_{100} = 0.6$ Amp. Die Fällung war nach 30 Stunden beendet und lieferte 2.90 g Kobalt, wovon sich 2.20 g leicht in Gestalt dünner, gerollter Blechfragmente von der Kathode loslösen ließen. Das so erhaltene Metall war teilweise vollkommen glänzend, an vielen Stellen aber auch bunt angelaufen oder bräunlich behaucht. Beim Glühen im Wasserstoffstrome verlor es 0.15 % an Gewicht, was einem Gehalte an Kobaltoxyd ($\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) von 0.36 % entspricht. Danach wären 0.21 % der gesamten Kobaltmenge als Oxyd zur Abscheidung gelangt. Die hier aufgeführten Oxydbestimmungen dürften jedoch um eine Kleinigkeit zu hoch ausgefallen sein, weil die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, obwohl sie sehr gut gewaschen worden waren, eine Spur Ammoniumsalz zurückgehalten hatten, welches sich bei der Erhitzung im Wasserstoffstrom ebenfalls verflüchtigte und die Bildung eines höchst geringfügigen, hauchartigen Beschlages im kalten Teil des Rohres veranlaßte.

Nach der Erhitzung in Wasserstoff zeigte das Kobalt durchaus gleichmäßiges, rein metallisches Aussehen und zum Teil bildete es Bleche von schönem Glanz. Seine Farbe war, mit derjenigen des Nickels verglichen, ausgesprochen blauweiß, ähnlich derjenigen des Zinkes.

Der Versuch, die spezifischen Gewichte der auf solche Weise elektrolytisch abgeschiedenen Metalle zu bestimmen, schlug fehl. Es wurden keine übereinstimmenden und außerdem viel zu niedrige Resultate erhalten, offenbar, weil die Metallniederschläge eine gewisse Porosität besaßen. Durch Einschmelzen vor dem Knallgasgebläse auf einer Unterlage von gebranntem Kalk ließen sich zwar duktile Körner erhalten, doch bekamen diese, wenn man sie unter dem Hammer dünn ausplattete, Kantenrisse, dürften also nicht genügend dicht gewesen sein. Das spezifische Gewicht des gehämmerten regulinischen Nickels wurde bei 20° zu 7.5185, dasjenige des Kobalts zu 7.9678 bestimmt, es soll indessen aus dem erwähnten Grunde diesen Zahlen kein besonderer Wert beigemessen werden.

Die Ergebnisse der mit den vorerwähnten Metallen durchgeführten Atomgewichtsbestimmungen sind im nachfolgenden zusammengestellt:

1. Nickel.

	An- gewendetes Nickel g	An- gewendetes Jod g	Verbrauchtes thioschwefelsaures Natrium 1 ccm = 0.012610 g J ccm	Verbrauchtes Jod g	Atom- gewicht
1	0.5120	2.4461	19.07	2.205627	58.7436
2	0.5200	2.4628	17.66	2.240107	58.7432
3	0.5246	2.4777	17.27	2.259925	58.7432
Mittel					58.7433

2. Kobalt.

	An- gewendetes Kobalt g	An- gewendetes Jod g	Verbrauchtes thioschwefelsaures Natrium 1 ccm = 0.012610 g J ccm	Verbrauchtes Jod g	Atom- gewicht
1	0.5185	2.3996	15.06	2.209694	59.3798
2	0.5267	2.4190	13.83	2.246037	59.3430
3	0.5319	2.5111	19.22	2.268736	59.3294
Mittel					59.3507

Die Abweichungen, welche diese neuerlich nach der Jodmethode erhaltenen Zahlen von den früher gefundenen zeigen, bewegen sich in der zweiten Decimale, so daß also die Übereinstimmung eine befriedigende ist. Der Durchschnitt aus sämtlichen Bestimmungen beträgt für

$$\text{Ni} = 58.7155,$$

$$\text{Co} = 59.3678,$$

und diese Zahlen müssen, da die Methode, mit deren Hilfe sie gewonnen worden sind, nach meinem Dafürhalten eine durchaus unanfechtbare ist, als die wirklichen Atomgewichte von Nickel und Kobalt, bezogen auf $\text{H} = 1$ und $\text{J} = 126.53$, angesehen werden.

Freiberg (Sachsen), Chemisches Laboratorium der Königlichen Bergakademie,
den 28. Oktober 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1894.

Das atomare und molekulare Lösungsvolumen.

Von

J. TRAUBE.

Ist m das Molekulargewicht eines in Wasser gelösten Stoffes in Grammen, bezeichnet aq die Anzahl Gramme des Lösungsmittels, welche auf 1 Gramm-Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten sind, und ist d die (auf 4° bezogene) Dichte der Lösung, so ist $\frac{m+aq}{d}$ der Raum in Kubikcentimetern, welcher einem Gramm-Molekulargewicht des gelösten Körpers vermehrt um die dazu gehörige Wassermenge entspricht.

Wird hiervon die Gröfse $\frac{aq}{\delta}$ subtrahiert, wo δ das spezifische Gewicht des Wassers als solches ist, demnach $\frac{aq}{\delta}$ den von der Wassermenge aq eingenommenen Raum bezeichnet, so wäre die Gröfse $v_m = \frac{m+aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$ das Molekularvolumen des gelösten Stoffes, unter der Voraussetzung, dafs das Lösungsmittel in der Lösung denselben Raum einnimmt wie im homogenen Zustande.

In zwei früheren Arbeiten über diesen Gegenstand¹ habe ich den Standpunkt vertreten, dafs obige Voraussetzung für solche — verdünnte — Lösungen annähernd zulässig sei, in denen von Hydratbildungen abgesehen werden könnte. Diese Annahme ist aber, wie das grofse jetzt vorliegende Material gezeigt hat, zu weit gehend, und es dürfte angebracht sein, einstweilen obige Voraussetzung auf sich beruhen zu lassen, und für jene Konstante v_m eine neue Bezeichnung einzuführen. Ich nenne dieselbe das molekulare Lösungsvolumen des gelösten Stoffes, und bezeichne den entsprechenden Wert für die in der Verbindung enthaltenen Elemente als atomares Lösungsvolumen. Wie weit molekulares Lösungsvolumen und Molekularvolumen, atomares Lösungsvolumen und Atomvolumen, zusammenfallen, wird eine Aufgabe sein, die uns weiter unten (vergl. S. 63) beschäftigen wird.

In den bereits erwähnten beiden Abhandlungen habe ich zu-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2524—2533 und *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 1—23.

nächst auf die nahen Beziehungen hingewiesen, welche zwischen der „elektrolytischen Dissoziation“, oder wie ich es nennen werde „Ionisation“,¹ und molekularem Lösungsvolumen bestehen. Diese Beziehungen äufserten sich in verschiedener Weise.

1. Das molekulare Leitvermögen nahm in allen bisher erwähnten Fällen ab mit wachsender Verdünnung der Lösung, d. h. zunehmender Ionisation. Die Abnahme ist für gleich grofse Konzentrationsintervalle um so gröfser, je gröfser die Ionisation ist. Dieselbe wächst mit der Zahl der Ionen. Für Elektrolyte ist die Abnahme demnach weit gröfser als für Nichtleiter. In grofsen Verdünnungen wird anscheinend ein Endwert des molekularen Lösungsvolumens erreicht.²

2. Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel ist im allgemeinen um so gröfser, je gröfser der Unterschied in der ionisierenden Kraft jener Lösungsmittel ist.

3. Das molekulare Lösungsvolumen ergab sich nur dann als eine „additive“ Konstante, wenn der Ionisationsgrad der auf einander bezogenen Stoffe annähernd der gleiche war.

So erhielt man eine und dieselbe konstante Differenz, wenn die verschiedensten Kalium- und Natriumsalze in entsprechenden Konzentrationen auf einander bezogen wurden, eben deshalb, weil diese Salze bei jenen Konzentrationen als gleich ionisiert angesehen werden können; dagegen waren die Unterschiede des molekularen Lösungsvolumens für auf einander bezogene Natriumsalze und Säuren nur dann konstant, wenn der Ionisationsgrad annähernd der gleiche war, während sich im anderen Falle eine vollständige Parallelität

¹ Ich beharre auch heute noch auf dem von mir in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2989 vertretenen Standpunkt der Ionisationshypothese. Einesteils nehme ich eine weitgehende Lockerung der Ionen an, soweit gehend, daß die verschiedenen Ionen in dem Molekül bis zu einem gewissen Grade unabhängige Bewegungen und Stöße ausführen können, so daß dieselben nahezu als getrennte Einheiten wirken. Andererseits sind mir auch wirkliche Dissoziationen wahrscheinlich, aber nur insofern jeder Dissoziation eine Assoziation entspricht. Die Ionen eines Moleküls trennen sich, um sich mit den Ionen eines anderen Moleküls zu einem anderen Molekül wieder zu vereinigen. Die so modifizierte Hypothese steht besser mit vielen Thatsachen im Einklang, wie die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation in der meist angenommenen Form. Für vorliegende Mitteilung ist es übrigens gleichgültig, zu welcher der beiden Hypothesen wir uns bekennen.

² Vergl. die Werte von SCHÜTT, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 356, sowie F. KOHLRAUSCH und HALLWACHS, *Götting. Nachr.* 1893, 355 (vergl. auch diese Abhandlung Anm. S. 76).

zwischen den Unterschieden der Konstante und des Ionisationsgrades feststellen liefs. Aus all diesen Beziehungen zwischen Ionisation und molekularem Lösungsvolumen folgt das eine:

Will man die für jene Konstante gültigen Gesetzmässigkeiten auffinden, so ist in erster Linie auf den Ionisationsgrad des gelösten Stoffes Rücksicht zu nehmen. In den bisherigen Mitteilungen habe ich nur die von mir berechneten molekularen Lösungsvolumina für eine Anzahl Säuren und Alkalisalze veröffentlicht, und als bemerkenswertestes Ergebnis jener Arbeiten einen Satz aufgestellt, welcher nach Einführung der neuen Bezeichnungsweise wie folgt zu formulieren wäre:

Das molekulare Lösungsvolumen entsprechender Wasserstoff-, Lithium- und Natriumverbindungen ist gleich gross, das molekulare Lösungsvolumen der Rubidiumsalze ist annähernd gleich demjenigen der Salze des Ammoniums; das molekulare Lösungsvolumen wächst von Na:K:Rb:Cs um eine Differenz, welche nahezu konstant ist, und im Mittel 10 Einheiten des molekularen Lösungsvolumens beträgt.

Die in diesem Satze ausgesprochenen auffallenden Beziehungen waren es, welche mich zu der jetzigen Arbeit angeregt haben, und mich veranlafsten, zunächst 50 Elemente in den Kreis der Betrachtungen hineinzuziehen.

Experimentelles.

Über die experimentelle Ausführung der Arbeit ist wenig zu sagen. Es handelte sich nur um spezifische Gewichtsbestimmungen und eine Anzahl Gefrierpunktsbestimmungen für solche Lösungen, deren Ionisationsgrad festgestellt werden sollte. Ich kann auf die betreffenden Kapitel meines Lehrbuches¹ verweisen. Die Pyknometer fafsen 11—15 ccm. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$s = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda.$$

Die Temperatur war in den weitaus meisten Fällen 15°, nur in einigen Fällen im Hochsommer 20°; die Regulierung erfolgte auf 0.02—0.03° genau. Substanz und Lösungsmittel wurden meist behufs Konzentrationsbestimmung der Lösung gewogen, unter Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum; häufig wurde auch die Gehaltsbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt, oder der Gehalt durch nachheriges Eindampfen der Lösung be-

¹ J. TRAUBE, *Physikalisch-chemische Methoden* (Hamburg 1893).

stimmt. In allen Fällen wurde die Lösung, soweit dies anging, durch Auskochen luftfrei gemacht.

Die größte Sorgfalt mußte auf die Reinheit der angewandten Substanzen verwandt werden; denn hier handelt es sich um die vornehmlichste Fehlerquelle. Bessere Sammlungen standen mir leider einstweilen nicht zur Verfügung. Ich habe daher einen Teil der Produkte aus den Fabriken von KAHLBAUM und MERCK bezogen, dieselben meist analytisch geprüft und stets, wenn nötig, gereinigt; endlich habe ich einen größeren Teil der namentlich selteneren Verbindungen selbst dargestellt.

Nur in den wenigsten Fällen dürfte die 4. Decimale des spezifischen Gewichtes von den Fehlern beeinflusst sein; in den meisten Fällen beträgt der Fehler nur 1—2 Einheiten der 5. Decimale. Wiewohl man die Genauigkeit noch steigern kann, wie dies jüngst von F. KOHLRAUSCH und HALLWACHS¹ unter Anwendung einer neuen Modifikation der hydrostatischen Methode gezeigt wurde, so mußte es mir doch vorläufig darum zu thun sein, ein großes Gesamtbild der hier in Frage kommenden Gesetzmäßigkeiten zu entwerfen, was nach zu zeitraubender Methode kaum möglich gewesen wäre.

Vorzugsweise wurden verdünnte Lösungen untersucht, weil hier die Ionisationserscheinungen am wenigsten störend sind.

Die Interpolation der Werte für abgerundete Konzentrationen konnte ich mir, um Raum zu ersparen, im allgemeinen erlassen, da die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina für verschiedene Konzentrationen nicht so groß sind, daß nicht auch ohne dies die Feststellung der Unterschiede für entsprechende Konzentrationen sofort ersichtlich wäre. Auch wurden eine Anzahl der wichtigsten Ergebnisse durch Kurvenzeichnungen veranschaulicht.

Bezogen wurden auf einander Lösungen von gleichen Gewichtsprozenten. Wahrscheinlich sind zwar Lösungen mit gleicher Äquivalentzahl als gleich ionisiert anzusehen. Für die aus den Ergebnissen gezogenen Schlüsse ist diese Frage aber gleichgültig, da dieselben vornehmlich aus den verdünnten Lösungen abgeleitet wurden, und hier, wo sich die molekulare Lösungsvolumina einem konstanten Endwerte nähern, die Änderungen dieser Werte für die in Betracht kommenden Konzentrationsunterschiede zu gering sind, um an den gezogenen Schlüssen etwas wesentliches zu ändern.

Im folgenden finden sich die Versuchsergebnisse nach den

¹ F. KOHLRAUSCH und HALLWACHS, *Götting. Nachr.* 1893, 350.

natürlichen Familien der Elemente geordnet. Aus Gründen, welche am Schlusse dieser und der folgenden Abhandlung wohl verständlich werden, habe ich eine kurze Bezeichnung gewählt, um die Wertigkeit eines Elements zum Ausdruck zu bringen. Ich spreche von mono-Gold, di-Mangan, tri-Eisen und tetra-Zinn.

Die Gruppe: Wasserstoff, Lithium, Natrium. Silber, mono-Gold, mono-Kupfer, mono-Quecksilber.

Wasserstoff, Lithium, Natrium. Die Gleichheit, oder sehr angenäherte Gleichheit, der molekularen Lösungsvolumina der entsprechenden Wasserstoff-, Lithium- und Natriumverbindungen folgt aus den von mir in früherer Arbeit¹ zusammengestellten Zahlen. (Vergl. auch die beigelegte Kurventafel No. 1—3.)

Ein Teil der Abweichungen verschwindet, oder wird reduziert, sobald die Temperaturkorrektur vorgenommen wird, was nach S. 55 dieser Abhandlung leicht geschehen kann. Dies ist der Fall für die Differenzen $\text{NaBr} - \text{HBr}$, $\text{NaNO}_3 - \text{HNO}_3$, während die Werte des Bromlithiums offenbar ein wenig zu hoch sind. Wie aus den l. c. veröffentlichten Werten REYHERS folgt, gilt die gefundene Gesetzmäßigkeit auch sehr angenähert für äquivalente Lösungen. Nachfügen möchte ich zunächst noch den bisher veröffentlichten Werten die neuerdings von F. KOHLRAUSCH und HALLWACHS² berechneten molekularen Lösungsvolumina für HCl - und NaCl -Lösungen, indem ich die gleichfalls sehr genauen Werte daneben stelle, welche sich aus den SCHÜTTschen³ Versuchsdaten berechnen. m sind die Äquivalente in Liter der Lösung, p bezeichnet die Gewichtsprocente, v_m das molekulare Lösungsvolumen.

¹ Diese Zeitschr. (1892) 3, 19—20.

² F. KOHLRAUSCH und HALLWACHS, *Götting. Nachr.* 1893, 355.

³ SCHÜTT, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 356.



<i>m</i>	Kohlrausch und Hallwachs.		Schütt.	
	HCl <i>t</i> = 17.1°	NaCl <i>t</i> = 18.5°	<i>p</i>	NaCl <i>t</i> = 18°
	<i>v_m</i>	<i>v_m</i>		<i>v_m</i>
0.005	17.9	16.4	0.3	17.8
0.01	17.8	16.2	0.5	17.7
0.02	17.7	16.3	1	17.8
0.05	17.8	16.4	2	17.5
0.1	17.9	16.6	3	17.7
0.2	18.1	16.9	5	18.0
0.5	18.3	17.4	10	18.9
1	18.6	18.0	15	19.7
2	19.1	19.0	20	20.4
3	19.3	19.8	25	21.1
5	19.7	20.9		
10	20.5			

Man erkennt die vortreffliche Übereinstimmung der Werte von KOHLRAUSCH und HALLWACHS für Salzsäure mit denen von SCHÜTT für Chlornatrium, eine Übereinstimmung, welche sich bis in die größten Verdünnungen erstreckt; dagegen stimmen die Werte von KOHLRAUSCH und HALLWACHS unter sich nur in den höheren Konzentrationen überein. Sollten nicht die Werte von KOHLRAUSCH und HALLWACHS für Chlornatriumlösungen in den größeren Verdünnungen ein wenig zu niedrig sein?

Dafs die Gleichheit der molekularen Lösungsvolumina sich nicht auf eine bestimmte Temperatur beschränkt, folgt aus den folgenden Werten der molekularen Lösungsvolumina für 10- und 20%ige Chlornatrium- und Chlorlithiumlösungen, welche von mir aus den von GERLACH¹ für verschiedene Temperaturen bestimmten spez. Gewichten berechnet wurden.

Man erkennt, dafs die Abweichungen nur für höhere Temperaturen etwas gröfser werden, was mit der hydrolytischen Zersetzung des Lithiumchlorids zusammenhängen wird.

Temperatur	LiCl 10 %	<i>d</i>	NaCl 10 %	LiCl 20 %	<i>d</i>	NaCl 20 %
0°	18.6	+1.9	16.7	19.8	+0.8	19.0
10°	18.8	+0.9	18.1	20.1	+0.3	19.8
15°	19.2	+0.7	18.5	20.2	+0.0	20.2
20°	19.4	+0.5	18.9	20.3	-0.2	20.5
30°	19.5	+0.2	19.3	20.4	-0.5	20.9
40°	19.5	-0.2	19.7	20.5	-0.8	21.3
50°	19.5	-0.5	20.0	20.4	-1.1	21.5
60°	19.3	-1.0	20.3	20.3	-1.4	21.7
70°	19.0	-1.4	20.4	20.0	-1.7	21.7
80°	18.6	-1.7	20.3	19.7	-1.9	21.6
90°	18.2	-1.9	20.1	19.3	-1.8	21.1
100°	17.8	-1.6	19.4	18.8	-2.2	21.0

¹ GERLACH, *Spec. Gew. der Salzlösungen* (Freiberg 1859).

Das Silber. Spezifische Gewichtsbestimmungen wässriger Lösungen von Silbernitrat lagen bereits vor, sowohl von seiten F. KOHLRAUSCHS,¹ wie auch KANNONIKOFFS² und WAGNERS.³

Von mir wurden noch untersucht das Silberchlorat, Silberacetat, Silbersulfat, Silberselenat und Kaliumsilbercyanür (vergl. S. 20). Sämtliche Salze wurden von mir rein dargestellt. Gefrierpunktsbestimmungen von Silbernitratlösungen sind bereits von RAOULT⁴ ausgeführt worden. Der Ionisationsgrad ist danach der gleiche als derjenige der Alkalinitrate. Die Molekulardepression für eine 2%ige Lösung wurde von RAOULT gefunden = 33.1.

Im folgenden sind die Versuchszahlen zusammengestellt, daneben befinden sich einige Werte aus meiner früheren Arbeit von entsprechenden Natrium-, Lithium- und Wasserstoffverbindungen. m ist das Molekulargewicht, s das von mir stets auf 4° bezogene spez. Gewicht, t die Versuchstemperatur, p die gelösten Gewichtsprocente und v_m das molekulare Lösungsvolumen.

Die Werte für Silbersulfat und -selenat sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

AgNO ₃												
<i>m</i> = 169.98												
Kohlrausch <i>t</i> = 15/4°			Kohlrausch <i>t</i> = 18/4°			Kannonikoff				Wagner <i>t</i> = 25°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
			5	1.0422	28.0							
10	1.0901	28.1	10	1.0893	28.5	13.51	1.1224	30.5	22.2°	8.5	1.0662	31.6
20	1.1969	29.5	20	1.1958	29.9	21.30	1.2097	30.7	18.6°	17	1.1353	31.5
40	1.4791	32.0	40	1.4773	32.3							
60	1.9180	34.2	60	1.9158	34.4							

NaNO ₃				HNO ₃		LiNO ₃	
Kremers <i>t</i> = 19.5/19.5°		Kohlrausch <i>t</i> = 18/4°		Kolb <i>t</i> = 15/0°		Kannonikoff <i>t</i> = 23.7/4°	
<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>
12.057	30.2	5	29.0	10	28.0	14.06	30.1
22.736	31.6	10	29.8	20	29.1		
31.987	32.8	20	31.2	30	30.1		
39.860	33.7	30	32.2	40	31.3		
46.250	34.4			60	34.4		
				100	41.2		

¹ F. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* (1879) 6, 1.

² KANNONIKOFF, *Journ. pr. Chem.* (N. F. 1885) 31, 344.

³ WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 40.

⁴ RAOULT, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 489.

AgClO_3 TRAUBE $m = 191.38 \quad t = 15^\circ$			NaClO_3 KREMERS $t = 19.5/19.5^\circ$		HClO_3 REYHER $t = 25^\circ$	
p	s	v_m	p	v_m	p	v_m
2.033	1.01595	35.8	5	36.4	4.21	35.9
4.520	1.03722	36.1	10	36.8	8.44	36.2
9.360	1.08084	36.9				

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ TRAUBE $m = 166.93 \quad t = 15^\circ$			$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ GERLACH $t = 17.5/17.5^\circ$		Ag_2SO_4 TRAUBE $m = 311.92 \quad t = 15^\circ$		
p	s	v_m	p	v_m	p	s	v_m
0.886	1.00590	40.6	5	40.5	0.586	1.00480	13.3
1.049	1.00711	41.4			0.879	1.00763	13.4

Na_2SO_4 GERLACH $t = 15/15^\circ$		Ag_2SeO_4 TRAUBE $m = 358.96 \quad t = 15^\circ$			Na_2SeO_4 ¹ TRAUBE $t = 15^\circ$	
p	v_m	p	s	v_m	p	v_m
1	13.8 ¹	0.180	1.00085	22.2	1.182	20.3

Es kann nach den hier vorliegenden Ergebnissen wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Silber in den entsprechenden Verbindungen gleiches atomares Lösungsvolumen wie die Elemente Wasserstoff, Lithium, Natrium hat. Diese Gleichheit beschränkt sich nicht nur auf die isomorphen Verbindungen (vergl. Kurventafeln No. 1—3).

Das mono-Gold. Die Anzahl der in Wasser unzersetzt löslichen Verbindungen ist hier sehr gering. In ausgezeichneter Reinheit wurde von mir aus Goldcyanür und Kaliumcyanid das Kaliumgoldcyanür erhalten und mit der gleichfalls von mir rein dargestellten entsprechenden Kaliumsilberverbindung verglichen.

AuCN.KCN TRAUBE $m = 288.45 \quad t = 15^\circ$			AgCN.KCN TRAUBE $m = 199.14 \quad t = 15^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m
2.104	1.01529	70.7	5.190	1.03324	72.7
3.556	1.02649	72.5	5.299	1.03403	72.4
4.298	1.03234	72.8	7.850	1.05146	73.0

Was für eine Verbindung eines Elementes gilt, gilt auch für die übrigen, denn das molekulare Lösungsvolumen ist, wie sich weiter zeigen wird, eine additive Eigenschaft.

¹ Vergl. weiter unten S. 45. Der Wert für Natriumselenat ist sicherlich zu gering.

Das Gold hat daher in seinen einwertigen Verbindungen gleiches atomares Lösungsvolumen wie Silber, Natrium, Lithium und Wasserstoff.

Das mono-Kupfer. — Es war hier schwer, eine geeignete Verbindung aufzufinden. Die Lösungen von Kupferchlorür in Salzsäure und Ammoniak erwiesen sich als zu zersetzlich; das Kalium- und Ammoniumkupfercyanür sind als solche ganz unlöslich in Wasser. Dagegen war das aus Blausäure, Kupferkarbonat und Baryumhydrat erhaltene, gut krystallisierende Baryumkupfercyanür¹ sehr geeignet. Dasselbe wurde bei 100° getrocknet und gewogen und war bei dieser Temperatur so gut wie unzersetzt. Das aus diesem Salze mittels Natriumsulfat hergestellte Natriumkupfercyanür zersetzte sich beim Trocknen ein wenig, weshalb die Werte etwas zu niedrig gefunden wurden.

BaCN ₂ .2 CuCN TRAUBE <i>m</i> = 368.4 <i>t</i> = 20°			BaCN ₂ .2 AgCN berechnet		NaCN.CuCN TRAUBE <i>m</i> = 138.74 <i>t</i> = 20°			NaCNAuCN berechnet	
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>
5.720	1.03713	117.2	5	114.2	2.63	1.0133	60.6	3	61.9
8.494	1.06086	112.6	8	115.0	3.74	1.0197	60.8		
8.723	1.06279	112.2							

Die Werte für die Silber- und Goldverbindungen wurden aus den entsprechenden Kaliumverbindungen (Seite 20) berechnet mit Hilfe der konstanten Differenzen des molekularen Lösungsvolumens K—¹/₂ Ba und K—Na.

Erstere Differenz ist² für 2%ige Lösungen der Nitate = 15.7, für 5-, 10- und 15%ige Lösungen der Chloride = 15.4, 15.5, 15.3, für 30%ige Lösungen der Jodide = 15.4; dieselben wurden daher im Mittel = 15.5 angenommen. Die Differenz K—Na darf höchst angenähert = 10.0 gesetzt werden.³

Das molekulare Lösungsvolumen der mono-Kupferverbindungen ist demnach sehr angenähert gleich dem molekularen Lösungsvolumen der Verbindungen des Wasserstoffes, Lithiums, Natriums, Silbers und mono-Goldes.

¹ Sehr bemerkenswert ist die hierbei auftretende Färbung der Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich purpurrot, wird aber beim nachherigen Eindampfen allmählich farblos. Sollte es sich hierbei um eine „colloidale“ Form des Kupfers handeln?

² Vergl. Seite 28 dieser Abhandlung und *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 4.

³ TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2526.

Das mono-Quecksilber. — Das Verhalten der Merkuroverbindungen mußte besonders interessieren. Das Quecksilber hat im periodischen System nicht den ihm gebührenden Platz in der Reihe Kupfer, Silber, Gold. Noch kürzlich ist von W. HARRIS und V. MEYER¹ dem Quecksilberchlorür die Formel Hg_2Cl_2 zugeschrieben worden. Würde diese Formel richtig sein, so wäre an eine Analogie der Volumerscheinungen des Quecksilbers mit denen der oben genannten Edelmetalle nicht zu denken, da die Polymerisation der Moleküle, wie sich aus zahlreichen Versuchen beweisen läßt, stets einen erheblichen Einfluß auf die GröÙe des molekularen Lösungsvolumens ausübt.

Zur Untersuchung geeignet erwiesen sich das Merkurochlorat, welches sowohl aus Quecksilberoxydul, wie Merkurokarbonat mittels frisch bereiteter Chlorsäurelösung von mir rein dargestellt und vor dem Wägen bei 80° getrocknet wurde; ferner das Merkurosulfat, welches allerdings sehr wenig löslich ist. Die Lösung dieses Salzes durfte nicht erhitzt werden. Es wurde bei diesem Salze der Mittelwert aus mehreren Bestimmungen veröffentlicht.

HgClO_3 TRAUBE $m = 283.65 \quad t = 15^\circ$			AgClO_3 TRAUBE $t = 15^\circ$		NaClO_3 KREMER $t = 19.5/19.5^\circ$		HClO_3 REYHER $t = 25^\circ$	
p	s	v_m	p	v_m	p	v_m	p	v_m
0.994	1.00802	36.9	2.033	35.8	5	36.4	4.25	35.9
1.393	1.01140	36.3						
2.791	1.02412	36.1						

Hg_2SO_4 TRAUBE $m = 496.4 \quad t = 15^\circ$			Ag_2SO_4 TRAUBE $t = 15^\circ$		Na_2SO_4 GERLACH $t = 15^\circ$	
p	s	v_m	p	v_m	p	v_m
0.070	0.99985	12.6	0.586	13.3	1	13.8

Der Gefrierpunkt einer 1.016%igen Lösung des Merkurochlorates wurde gleichfalls bestimmt; die Molekulardepression war 34.5; das Salz ist demnach etwa ebenso stark ionisiert als die entsprechende Natrium- und Silberverbindung.

Die mono-Quecksilberverbindungen sind hiernach mit demselben Rechte als einwertig zu bezeichnen, wie die Silberverbindungen, und es folgt aus der Gesamtheit der bisherigen Ergebnisse der folgende Satz:

¹ HARRIS und V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1894) 27, 1482.

Die Elemente Wasserstoff, Lithium, Natrium, m-Kupfer, Silber, m-Gold und m-Quecksilber haben gleiches atomares Lösungsvolumen. 1 Tl. Wasserstoff hat demnach dasselbe atomare Lösungsvolumen wie 7 Tle. Lithium, 23 Tle. Natrium, 63.6 Tle. Kupfer, 107.94 Tle. Silber, 197.2 Tle. Gold und 200.4 Tle. Quecksilber.

**Die Gruppe: Natrium, Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium;
mono-Thallium.**

Mit Ausnahme des Thalliums sind die hierher gehörigen Elemente bereits in meinen früheren Abhandlungen besprochen worden. Die Differenz K—Na ergab sich im Mittel aus 14 verschiedenen Salzpaaren = 10.0.¹ Die äussersten Werte waren 8.6 und 11.5.

In der hier vorliegenden Abhandlung sind noch² die Selenate, Molybdate, Wolframate, Silikate, Vanadinate untersucht worden. Die relativen Differenzen sind hier im Mittel = 10.0; 9.8; 8.8; 9.7 und 11.3. Mittelwert = 9.9. Die Differenzen für die nicht ganz kohlensäurefreien Wolframate 8.8 sind offenbar ein wenig zu niedrig, und für die Vanadinate um ebensoviel zu hoch. Die Differenz NH_4 —K ergibt sich gleichfalls aus meinen bereits veröffentlichten Zahlen. Aus sieben Salzpaaren wurde der Mittelwert 9.2 berechnet.³ Die Werte lagen zwischen den Grenzen 8.2 und 10.8.

Die Differenz NH_4 —Na berechnet sich für sieben Salzpaare im Mittel = 18.8; äusserste Werte 17.6—20.0.

Für Rubidium und Cäsium liegen bisher nur, als anscheinend sehr zuverlässig, die Bestimmungen von KANNONIKOFF vor, welche von mir bereits verwertet wurden.⁴

Danach haben eine 6.14- bzw. 5%ige Lösung von Rubidium- und Ammoniumsulfat die mol. Lösungsvolumina 57.6 bzw. 58.4. Die Konstanten für die Rubidium- und Ammoniumverbindungen sind daher sicherlich sehr angenähert gleich gross, ein Ergebnis, welches darauf hindeutet, dass die Verwandtschaft zwischen Ammonium und Rubidium eine grössere ist, als diejenige zwischen Kalium und Am-

¹ TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2526.

² Vergl. Seite 40, 45, 49 und 51.

³ TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 21.

⁴ *Diese Zeitschr.* 3, 22. In der Litteratur finden sich auch noch mehrfach spezifische Gewichtsbestimmungen von Rubidium- und Cäsiumverbindungen; die Bestimmungen sind aber offenbar meist mit sehr unreinen Salzen ausgeführt worden, wie ich auch Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen, dass die aus den Fabriken bezogenen Salze sehr der Reinigung bedurften.

monium. Die Differenz Rb—K berechnet sich aus den Formiaten und Sulfaten = 9.7 und 9.7; diejenige Cs—Rb aus denselben Salzen = 10.3 und 11.8, im Mittel = 11.0. Die mittleren Differenzen sind also für:

	(K—Na)	(NH ₄ —K)	(Rb—K)	(Cs—Rb)
<i>d</i>	10.0	9.2	9.7	11.0

Die Elemente Natrium (Lithium, Wasserstoff), Kalium, Rubidium, Cäsium bilden hiernach eine arithmetische Reihe, in welcher das atomare Lösungsvolumen mit wachsendem Atomgewicht des Elementes um die mittlere Differenz von 10 Volumeinheiten ansteigt. Die molekularen Lösungsvolumina der Ammonium- und Rubidiumverbindungen sind gleich oder annähernd gleich groß (vergl. Kurventafel No. 3).

Das m-Thallium. — Die mono-Thalliumverbindungen sind den Kaliumverbindungen sehr verwandt. Untersucht wurden das von KAHLBAUM bezogene und umkrystallisierte Thalliumsulfat, das von mir dargestellte Thalliumchlorat, Thalliumnitrat (aus dem Metall), das Thalliumchlorür und das Fluorthallium. Ich stelle die Werte der entsprechenden Kaliumverbindungen zum Vergleiche daneben:

TlNO ₃ ¹ TRAUBE <i>m</i> = 266.2 <i>t</i> = 15°			KNO ₃ GERLACH <i>t</i> = 15°		TlClO ₃ TRAUBE <i>m</i> = 287.6 <i>t</i> = 15°			KClO ₃ KREMERS <i>t</i> = 19.5°	
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>
2.244	1.01858	40.0	2	37.1	2.210	1.01791	47.9	4.871	46.7
3.189	1.02695	40.3	5	38.3					
5.028	1.04387	39.5							

TlCl TRAUBE <i>m</i> = 239.6 <i>t</i> = 15°			KCl GERLACH <i>t</i> = 15°		TlFl TRAUBE <i>m</i> = 223.1 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
0.330	1.00205	30.4	1	26.4	10.274	1.10441	16.2

KFl KOHLEAUSCH <i>t</i> = 18°		Tl ₂ SO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 504.3 <i>t</i> = 15°			K ₂ SO ₄ GERLACH <i>t</i> = 15°	
<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>
10	12.5	1.862	1.01649	42.7	1	32.5
		1.890	1.01681	41.2	3	35.4
		3.115	1.02850	42.5		

¹ Auch von WAGNER (*Zeitschr. phys. Chem.* [1890] 5, 40) liegen 2 Messungen von Thalliumnitratlösungen bei 25° vor. Es sind dies 2 Lösungen von 3.33% und 6.65%. Die Werte *v_m* berechnen sich zu 40.5 bez. 42.1.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer 1.975 % igen Lösung von Thalliumnitrat wurde bestimmt = 0.270°. Die Molekulardepression ist demnach = 36.4. Die Gefrierpunktserniedrigung für eine 1.357 % ige Lösung von Thalliumsulfat war 0.138°; die Molekulardepression demnach = 51.2. Der Ionisationsgrad der Thalliumsalze ist also annähernd derselbe wie derjenige der Kaliumsalze.

Das molekulare Lösungsvolumen der Thalliumverbindungen ist demnach — sehen wir von dem einen Werte des vielleicht etwas zersetzten Thallochlorates ab — um mehrere Einheiten gröfser als dasjenige der Kaliumverbindungen. Für die Sulfate wurde der Unterschied = 7—10 Einheiten gefunden (vergl. Kurventafel No. 3); für die Nitrate dagegen nur 2—3 Einheiten, für die Chloride und Fluoride = 4 Einheiten.

Bedenkt man aber, dafs die Atomgewichte von Kalium und Thallium sich verhalten wie 39.13:204.1, so wäre zu erwägen, ob nicht diese Abweichungen auf einen Einflufs sekundärer Natur zurückzuführen sind, zumal sich ähnliche Verhältnisse auch an anderen Stellen zeigen werden.¹

Die Elemente: Calcium, Strontium; Blei, Baryum; Cadmium.

Spezifische Gewichtsbestimmungen von Verbindungen der hier zu besprechenden Elemente liegen in grofser Anzahl vor; aber wie es scheint, sind sehr viele auch der in GERLACHS und leider aus diesen auch in LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen übergegangene Bestimmungen mit grofsen Fehlern behaftet.

Ich war daher genötigt, sehr die Auswahl zu treffen, und beschränkte mich grofsenteils auf Bestimmungen von GERLACH,² KOHLRAUSCH,³ GROTRIAN,⁴ sowie von KREMERS,⁵ indem ich alle von GERLACH extrapolierten Werte unberücksichtigt liefs.⁶ Von mir

¹ Vergl. auch in der Tabelle S. 64 die gleichen Werte für Kalium- und Thalliumnitrat.

² GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 279; (1888) 27, 271 und (1888) 28, 646; vergl. auch *Tabellen* von LANDOLT-BÖRNSTEIN.

³ KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* (1879) 6, 1 u. 145.

⁴ GROTRIAN, *ibid.* (1883) 18, 187.

⁵ KREMERS, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 285.

⁶ Ich verweise noch auf die anscheinend genauen Werte von CHARPY (*Ann. Chim. Phys.* [1893], 29, [6] 1—68), sowie von FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* [1874] 79, 968 u. 1037 und *Jahrber. Chem.* [1873] 88) und KANNONIKOFF (*Journ. pr. Chem. N. F.* [1885] 31, 344). Diese Werte führen zu denselben Ergebnissen wie oben.

wurden Bestimmungen ausgeführt für die Chlorate der 5 Elemente, sowie für Bleichloridlösungen.

Die Chlorate von Ca, Sr, Cd wurden aus reiner Chlorsäure und dem betreffenden Karbonate hergestellt, das Bleichlorat, dessen Lösungen frisch untersucht werden mußten, erhielt ich aus Chlorsäure und Bleioxyd, das Baryumchlorat wurde von KAHLBAUM bezogen. Die Gehaltsbestimmung der Lösung erfolgte durch Eindampfen und nachheriges vorsichtiges Trocknen des Rückstandes.

Zunächst seien die Werte für die Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bleis nebeneinander gestellt:

CaCl ₂						SrCl ₂					
GERLACH <i>m</i> = 110,91 <i>t</i> = 15/15°			KOHLRAUSCH <i>t</i> = 18/4°			GERLACH <i>m</i> = 158,41 <i>t</i> = 15/15°			KOHLRAUSCH <i>t</i> = 18/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.04259	20.3	5	1.0409	20.9	5	1.04533	21.0	5	1.0443	20.0
10	1.08695	22.2	10	1.0852	22.5	10	1.09287	23.8	10	1.0932	21.5
15	1.13360	23.8	15	1.1311	24.4	15	1.14387	25.6	15	1.1456	23.0
20	1.18222	25.5	25	1.2305	27.3	20	1.19890	27.0	20	1.2023	24.3
30	1.28789	28.3	35	1.3420	29.9	30	1.32199	29.8	22	1.2259	25.0
40	1.40380	31.2									

PbCl ₂ TRAUBE <i>m</i> = 277.83 <i>t</i> = 15/4°			CaBr ₂ KREMER <i>m</i> = 199.93 <i>t</i> = 19.5/19.5°			SrBr ₂ KREMER <i>m</i> = 247.4 <i>t</i> = 19.5/19.5°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
0.515	1.00393	21.6	10	1.089	36.5	15	1.146	37.3
0.623	1.00493	21.9	15	1.1386	37.7	20	1.204	37.8
0.839	1.00694	21.9	20	1.194	37.5	30	1.332	41.8
			30	1.315	40.3	40	1.492	43.4
			40	1.461	42.2	50	1.694	44.7
			50	1.641	43.8			
			50.064	1.7554	46.5			

Ca(NO ₃) ₂ KOHLRAUSCH <i>m</i> = 163.68 <i>t</i> = 18/4°			Sr(NO ₃) ₂ KOHLRAUSCH <i>m</i> = 210.98 <i>t</i> = 15/4°			Pb(NO ₃) ₂ KOHLRAUSCH <i>m</i> = 330.18 <i>t</i> = 15/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
6.25	1.0487	38.8	5	1.0418	38.4	5	1.0449	41.2
25	1.2198	45.1	25	1.2363	49.3	20	1.2043	49.1
50	1.5102	53.0	35	1.3542	53.1	30	1.3358	53.0

Ca(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 206.9 <i>t</i> = 15°			Sr(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 254.46 <i>t</i> = 15°			Pb(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 373.84 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
3.222	1.02302	57.2	3.900	1.03056	55.7	8.030	1.07168	58.9
6.211	1.04601	57.6	7.263	1.05877	57.3	9.349	1.08460	59.1
7.374	1.05551	57.2	10.376	1.08604	58.4	16.042	1.15478	59.8
11.100	1.08509	59.3	12.791	1.10786	59.4			
			18.859	1.16579	61.6			

Es wurden von mir die folgenden Gefrierpunkte festgestellt (*p* Prozentgehalt, *C* Gefrierpunktserniedrigung, $M \frac{C}{p}$ Molekulardepression):

	<i>p</i>	<i>C</i>	$M \frac{C}{p}$
PbCl ₂	0.637	0.100°	43.6
Ca(ClO ₃) ₂	0.561	0.131°	48.3
Sr(ClO ₃) ₂	3.900	0.763°	49.7.

Nach ARRHENIUS¹ haben verdünnte wässrige Lösungen von CaCl₂ und SrCl₂ etwa dieselben Molekulardepressionen, wie die Chlorate. Das Blei ist also in seinen Salzen vielleicht etwas weniger ionisiert als das Calcium und Strontium; hiermit hängt es möglicherweise zusammen, daß die molekularen Lösungsvolumina seiner Salze um 1—2 Einheiten gröfser gefunden wurden, als die entsprechenden Werte für Calcium- und Strontiumverbindungen.

Aus der Gesamtheit der Resultate ziehe ich die Folgerung:

Die atomaren Lösungsvolumina von Calcium und Strontium sind gleich grofs; ebenso ist dasjenige des di-Bleis gleich oder sehr angenähert gleich demjenigen des Calciums und Strontiums (vergl. Kurventafel No. 4 und 5). Über weitere Beziehungen des Bleis zum Calcium und Strontium vergl. weiter unten S. 65 und 69.

Das Baryum und Cadmium.

Folgendes sind die zuverlässigsten Werte der Baryum- und Cadmiumverbindungen:

BaCl ₂			CdCl ₂		
GERLACH <i>m</i> = 207.91 <i>t</i> = 17.5/17.5°			KOHLEAUSCH <i>m</i> = 183.01 <i>t</i> = 18/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
10	1.09508	27.4	5	1.0445	25.4
15	1.14846	28.7	10	1.0939	26.9
20	1.20611	30.3	15	1.1473	28.4
25	1.27017	31.0	20	1.2047	30.2

¹ ARRHENIUS, *Zeitschr. Phys. Chem.* (1888) 2, 496.

BaBr ₂			CdBr ₂ ¹					
KREMERS			KREMERS			KOHLEAUSCH		
$m=286.93 \quad t=19.5/19.5^{\circ}$			$m=272.03 \quad t=19.5/19.5^{\circ}$			$t=18/4^{\circ}$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
15	1.144	46.2				5	1.0431	40.2
20	1.201	46.9				30	1.3296	46.4
30	1.329	50.3	30	1.326	49.1	43	1.5467	47.9
40	1.485	52.6	40	1.486	51.2			
50.143	1.7115	53.7	48.082	1.6413	50.9			

CdJ ₂			Ba(NO ₃) ₂					
KOHLEAUSCH			GERLACH			KOHLEAUSCH		
$m=365.8 \quad t=18/4^{\circ}$			$m=260.68 \quad t=15^{\circ}$			$t=18/4^{\circ}$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
5	1.0425	58.2	1	1.0085	41.0			
30	1.3228	67.1	2	1.0170	42.8			
45	1.5741	68.7	4	1.0340	46.4	4.2	1.0340	48.6
			8	1.0690	50.4	8.4	1.0712	50.7

Cd(NO ₃) ₂			Ba(ClO ₃) ₂			Cd(ClO ₃) ₂		
GROTRIAN			TRAUBE			TRAUBE		
$m=236.15 \quad t=18/4^{\circ}$			$m=303.91 \quad t=15^{\circ}$			$m=278.98 \quad t=15^{\circ}$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
1.014	1.0070	43.0	1.532	1.01177	56.7	1.796	1.01361	57.5
5.02	1.0416	42.2	3.936	1.03191	58.9	5.205	1.04176	59.8
10.07	1.0875	45.7	6.519	1.05419	60.7	9.819	1.08218	61.1
20.20	1.1926	46.0	10.125	1.08673	62.1	15.184	1.13116	64.6
39.99	1.4589	50.0	14.824	1.13155	64.0			
48.30	1.6034	51.9						

CdSO ₄			K ₂ CdJ ₄					
GROTRIAN			GROTRIAN					
$m=208.1 \quad t=18/4^{\circ}$			$m=697.8 \quad t=18/4^{\circ}$					
p	s	v_m	p	s	v_m			
1.011	1.0085	6.9	5.04	1.0387	164.0			
5.08	1.0495	9.6	10.14	1.0821	167.3			
10.11	1.1039	11.8	15.11	1.1280	168.4			
25.03	1.2955	17.6	25.25	1.2338	171.3			
36.07	1.4756	21.6	34.96	1.3552	172.9			
			45.12	1.5086	175.3			

Gefrierpunktsbestimmungen je einer Lösung von Baryum- und Cadmiumchlorat ergaben:

¹ Die Werte von KREMERS für BaBr₂ und CdBr₂ stimmen zwar unter einander vortrefflich überein; dieselben sind aber vermutlich um einige Einheiten zu hoch; die Werte von KOHLEAUSCH verdienen den Vorzug.

	p	C	$M \frac{C}{p}$
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	3.480	0.578	50.4
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$	5.122	1.018	55.4

Hieraus folgt ein annähernd gleicher Ionisationsgrad dieser Baryum- und Cadmiumsalze, sowohl unter sich, wie mit den Calcium- und Strontiumsalzen. Aus der Gesamtheit der veröffentlichten Zahlen dürften die Sätze zu folgern sein:

Baryum und Cadmium haben in den entsprechenden Verbindungen gleiches atomares Lösungsvolumen. Das atomare Lösungsvolumen des Baryums ist um einige Einheiten gröfser als dasjenige des Calciums und Strontiums (vergl. Kurventafel No. 4 und 5).

Beide Ergebnisse müssen als unerwartet bezeichnet werden. Für die verdünnten Lösungen der Chloride und Chlorate liegen die Werte für Baryum um 2—5 Einheiten höher als diejenigen für Calcium und Strontium; für die Nitrate erscheint die Differenz noch etwas gröfser zu sein.

Nach FAVRE und VALSON¹ ergaben sich für Lösungen, welche $\frac{1}{2}$ Äquivalent im Liter enthalten, die folgenden Werte:

	s	v_m		s	v_m		s	v_m
CaCl_2 .	1.0439	22.4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.0578	46.0	SrBr_2 .	1.1024	38.6
SrCl_2 .	1.0667	23.6	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1.0811	45.6	BaBr_2 .	1.1253	42.2
BaCl_2 .	1.0887	29.6	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1.1038	49.2			

Zu demselben Ergebnis führen einige Versuche von KANNONIKOFF² über die Formiate und Nitrate.

Der ungleiche Ionisationsgrad ist sicherlich nicht die Ursache dieser Abweichungen.³ Dieses folgt auch aus den Ausführungen weiter unten S. 68 und 69.

Es handelt sich hier in Anbetracht der grossen Atomgewichtsdifferenzen vielleicht nur um eine Abweichung sekundärer Natur, vermutlich derselben Art, wie für Kalium-Thallium. Auch werden wir ähnlichen Erscheinungen noch in anderen Triaden begegnen. Vielleicht hängt auch die Ursache dieser Abweichungen damit zusammen, dass die Atomgewichtsdifferenz der beiden höheren Glieder einer Triade gröfser ist als diejenige der beiden niederen Glieder.

¹ FAVRE und VALSON, *Jahrber. Chem.* (1873) 88.

² KANNONIKOFF, *Journ. pr. Chem.*, N. F. (1885) 31, 344.

³ Vergl. die Differenzen $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2$ S. 57. Vielleicht sind die Vergleichstemperaturen nicht richtig gewählt.

Die Elemente: Magnesium, Zink, di-Kupfer; Nickel, Kobalt, di-Eisen, di-Mangan.

Magnesium, Zink, di-Kupfer. Auch bei diesen Elementen konnten nur die zuverlässigsten Bestimmungen verwertet werden, es finden sich bei einzelnen Beobachtern große, offenbar fehlerhafte Abweichungen. Die Zahlen GERLACHS und KOHLRAUSCHS siehe in den bereits zitierten Abhandlungen. Von mir wurden spezifische Gewichtsbestimmungen der drei Chlorate ausgeführt. Dieselben wurden rein dargestellt, mittelst Baryumchlorat und dem betr. Sulfat, bez. reiner Chlorsäure und dem Carbonat. Der Gehalt der Lösungen wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Das Magnesium wurde als Phosphat, Zink und Kupfer wurden als Oxyde gewogen.

MgCl ₂						ZnCl ₂					
GERLACH <i>m</i> = 95.28 <i>t</i> = 15/15°			KOHLRAUSCH <i>t</i> = 18°			KREMERS ¹ <i>m</i> = 136.41 <i>t</i> = 19.5/19.5°			KOHLRAUSCH <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.04222	18.1	5	1.0416	16.7	5	1.045	18.9	5	1.048	(9.2)
10	1.08592	19.9				10	1.091	22.6			
15	1.13106	21.7				15	1.137	26.8			
20	1.17800	23.3	20	1.1764	24.5	20	1.186	29.5			
30	1.27937	25.9				30	1.291	33.9	30	1.299	31.4
35.007	1.33406	27.1				40	1.420	37.0			
						50	1.566	37.9			
						55	1.650	38.7	60	1.746	39.1

CuCl ₂ CHARPY ² <i>m</i> = 134.51 <i>t</i> = 7/0°			MgBr ₂ KREMERS ¹ <i>m</i> = 184.31 <i>t</i> = 19.5/19.5°			ZnBr ₂ KREMERS ¹ <i>m</i> = 225.43 <i>t</i> = 19.5/19.5°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
8.073	1.0785	13.3	20	1.191	36.5	20	1.204	34.4
14.582	1.1469	16.4	30	1.310	38.9	30	1.330	39.0
20.670	1.2170	18.5	40	1.451	41.1	40	1.475	43.9
30.925	1.3488	21.9	50	1.625	42.5	50	1.650	47.8
39.417	1.4746	24.7				60	1.875	50.1
						68.057	2.1027	51.7

MgJ ₂ KREMERS ¹ <i>m</i> = 278.1 <i>t</i> = 19.5/19.5°			Mg(NO ₃) ₂ KOHLRAUSCH <i>m</i> = 148.46 <i>t</i> = 18/4°			Zn(NO ₃) ₂ OUDEMANS ³ <i>m</i> = 188.68 <i>t</i> = 14/4°			Cu(NO ₃) ₂ KOHLRAUSCH <i>m</i> = 187.41 <i>t</i> = 15/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
20	1.194	52.2	5	1.0378	36.5	5	1.0425	32.3	5	1.043	29.8
30	1.320	53.4	10	1.0763	41.4	10	1.087	36.5	25	1.248	38.0
40	1.474	54.5	17	1.1372	42.1	20	1.1875	39.2	35	1.377	40.5
50	1.668	55.3				30	1.305	41.4			
60	1.915	56.6									

¹ KREMERS, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 253, 254 u. 285.

² CHARPY, *Ann. Chim. Phys.* (1893) 29 [6], 1–68.

³ OUDEMANS, *Zeitschr. anal. Chem.* (1888) 27, 284.

Mg(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 191.29 <i>t</i> = 15°			Zn(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 232.31 <i>t</i> = 15°			Cu(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 230.5 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
2.443	1.01733	52.5	2.692	1.02083	49.1	2.106	1.01620	47.0
4.350	1.03182	52.2	5.462	1.04391	50.0	4.778	1.03857	47.4
5.882	1.04359	52.9	8.181	1.06729	51.1	6.945	1.05714	48.5
8.050	1.06053	53.6	12.341	1.10510	51.9	10.016	1.08444	49.5
11.904	1.09141	55.5	16.927	1.14845	54.6	14.387	1.12531	51.0

MgSO ₄			ZnSO ₄					
GERLACH <i>m</i> = 120.44 <i>t</i> = 15/15°			KOHLRAUSCH <i>t</i> = 15/4°			GERLACH <i>m</i> = 161.5 <i>t</i> = 15/15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.05154	+ 2.4	5	1.0510	+ 1.6	2.805	1.0288	+ 0.5
10	1.10529	6.7	10	1.1052	4.8	5.611	1.0593	0.6
15	1.16222	7.9	15	1.1602	9.0	8.416	1.0905	2.4
20	1.22212	11.0	20	1.2200	11.5	11.221	1.1236	3.4
25	1.28478	13.6	25	1.2861	13.0	16.832	1.1933	6.3
						22.443	1.2709	8.2
						28.054	1.3532	11.4
						33.664	1.4451	13.9

CuSO ₄ KOHLRAUSCH <i>m</i> = 159.39 <i>t</i> = 18/4°			MgSO ₄ + K ₂ SO ₄ + 6H ₂ O SCHIFF ¹ <i>m</i> = 402.9 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p wfr.</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.0513	-0.2	3.658	1.0327	39.6
10	1.1073	+3.0	7.316	1.0668	42.5
15	1.1675	+5.7	10.974	1.1021	45.9
			14.632	1.1388	49.3

Von je einer Lösung der drei Chlorate wurde die Gefrierpunkts-
erniedrigung *C* festgestellt:

	<i>p</i>	<i>C</i>	$M \frac{C}{p}$
Mg(ClO ₃) ₂	2.443	0.700	54.8
Zn(ClO ₃) ₂	2.692	0.585	50.5
Cu(ClO ₃) ₂	2.106	0.485	53.1

Die drei Salze sind also annähernd gleich stark ionisiert, auch
gleich stark wie die Chlorate von Ca, Sr, Ba und Cd (vergl. Seite 27
und 28). Aus der Gesamtheit der Ergebnisse ist zu folgern:

1. Das atomare Lösungsvolumen von Magnesium und
Zink ist nur wenig verschieden; das atomare Lösungsvolu-
men des Zinks scheint um 1—2.5 Einheiten geringer zu sein als

¹ SCHIFF, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 259 u. 287.

dasjenige des Magnesiums.¹ Am zuverlässigsten sind die Werte für die Sulfate²), alsdann auch wohl Chlorate; hieraus berechnet sich aber das Volumen des Zinks um wenig weniger als dasjenige des Magnesiums (vergl. Kurventafel No. 4—6).

2. Das atomare Lösungsvolumen des di-Kupfers ist um 1—3 Einheiten geringer als dasjenige des Zinks. Auch hier sind die Werte für die Sulfate und Chlorate wohl die zuverlässigsten. Aber auch ein Vergleich der Nitrate führt zu dem gleichen Schluss, während bei den Chloriden die Annahme abnormer Erscheinungen nahe liegt. Die Atomgewichte von Kupfer und Zink sind bekanntlich nur wenig verschieden.

3. Das Cadmium (vergl. Seite 28) hat ein um 6—10 Einheiten grösseres atomares Lösungsvolumen als Magnesium und Zink. Fast wäre man versucht, zu zweifeln, ob die drei Elemente einer Familie angehören. Vielleicht ist aber das Verhältnis des Cadmiums zu Magnesium und Zink als ein ähnliches aufzufassen wie dasjenige des Baryums zu Calcium und Strontium, wenngleich die Differenz Cd—Mg(Zn) grösser ist, als diejenige Ba—Ca(Sr) (vergl. Seite 29 und Kurventafel No. 4—6).

Endlich ist zu bemerken, daß das molekulare Lösungsvolumen der Magnesium- und Zinkverbindungen um einige Einheiten kleiner ist, als dasjenige der Calcium- und Strontiumverbindungen.

Nickel und Kobalt. — Zuverlässige Bestimmungen sind sehr wenig vorhanden. Die verschiedenen spezifischen Gewichtsbestimmungen von FRANZ³ sind, wie immer, auch hier zu verwerfen. Die Werte von WAGNER⁴ sind ebenfalls durchaus widersprechend. Doch ist zu bemerken, daß in der neueren Arbeit von WAGNER die Werte v_m für Kobalt sowohl in den Chloriden, wie Nitraten, wie Sulfaten

¹ Aus dem Molecularvolumen fester Salze berechnet sich nahezu völlige Gleichheit der Werte für Magnesium und Zink vgl. S. 65.

² Vergl. auch die Werte von KOHLRAUSCH und HALWACHS, *Gött. Nachr.* (1893) 355, sowie FAVRE und VALSON, *Compt. rend.* (1874) 79, 968 und 1037; die Werte kommen den oben berechneten sehr nahe.

³ Vergl. GERLACHS *spez. Gewichtssammlungen* und LANDOLT-BÖRNSTEINS *Tabellen*. Merkwürdigerweise führen die von FRANZ festgestellten Werte der spezifischen Gewichte zu einer Gleichheit der atomaren Lösungsvolumina von Nickel und Kobalt!

⁴ WAGNER, *Wied. Ann.* (1883) 18, 261 und *Zeitschr. physik. Chem.* (1890) 5, 40.

um 4—6 Einheiten höher liegen als für Nickel. Ebenso ergibt sich ein größeres atomares Lösungsvolumen für Kobalt als für Nickel aus den (vielleicht zuverlässigsten) Beobachtungen von FAVRE und VALSON.¹ Lösungen von CoCl_2 , NiCl_2 und NiSO_4 ($\frac{1}{2}$ Äquiv. im Liter) haben hiernach die mol. Lösungsvolumina 14, 8 bzw. 2.

Eigene Bestimmungen liegen vor für die Nitrate der beiden Metalle. Der Gehalt der Lösungen wurde analytisch festgestellt. Das Nickel wurde als Oxyd, das Kobalt als Metall nach Glühen im Wasserstoffstrom gewogen.

$\text{Ni(NO}_3)_2$ TRAUBE $m = 182.6 \quad t = 20^\circ$				$\text{Co(NO}_3)_2$ TRAUBE $m = 183.1 \quad t = 20^\circ$		
$\sqrt{c_v}$	p	s	v_m	p	s	v_m
.71	4.400	1.03663	29.0	6.364	1.04939	43.0
.797	6.948	1.06051	29.1	9.758	1.07807	44.2
1.29	13.497	1.12481	30.5	15.327	1.12925	44.6
1.65	19.673	1.19124	32.3	19.618	1.17096	45.5
2.09	30.258	1.32017	35.5	27.319	1.25215	47.4

Das rote Kobalt hat hiernach ein wesentlich größeres atomares Lösungsvolumen als das Nickel, was bei den so nahen Beziehungen beider Metalle gewiss als ein sehr auffallendes Ergebnis bezeichnet werden darf.

Das Nickel hat sicherlich ein nur wenig verschiedenes Volumen von denen des di-Kupfers und Zinks; anscheinend sind die atomaren Lösungsvolumina von Nickel und di-Kupfer gleich oder sehr angenähert gleich groß (vergl. Kurventafel No. 4).

Ich möchte die Vermutung aussprechen, daß das blaue Kobalt vielleicht dasselbe atomare Lösungsvolumen habe wie das Nickel, daß also die blaue und rote Modifikation des Kobalts, deren Existenz trotz so verschiedener Hypothesen² nicht hinreichend geklärt ist, durch ein verschiedenes Volumen des Kobaltatoms bedingt werden, eine Erscheinung, welcher wir weiter unten (vergl. Seite 36) noch häufiger begegnen werden.

Wir bezeichnen diese Erscheinung mit dem Namen: Polyesterismus oder Vielräumlichkeit der Elemente (Disterismus, Tristerismus).

¹ FAVRE und VALSON, *Jahresber.* (1873), 88 und *Compt. rend.* (1874) 79, 968 und 1037.

² Dammers *Handb. anorg. Chem.* (1893) 3, 402.
Z. anorg. Chem. VIII.

di-Mangan und di-Eisen. — Von mir untersucht wurde nur das Ferronitrat. Das Salz wurde dargestellt aus Baryumnitrat und Ferrosulfat. Der Gehalt der Lösungen wurde gewichtsanalytisch bestimmt durch Überführung des Eisens in das Oxyd. Nur die Werte der frisch untersuchten Lösung seien veröffentlicht.

Mn(NO ₃) ₂ OUDEMANS ¹ <i>m</i> = 178.58 <i>t</i> = 18/4°			Fe(NO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 180.08 <i>t</i> = 20°			MnSO ₄ GERLACH ² <i>m</i> = 151.06 <i>t</i> = 15/15°			FeSO ₄ GERLACH ³ <i>m</i> = 152.1 <i>t</i> = 15/15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
3.118	1.0253	36.6	4.554	1.03556	37.7	5	1.0500	7.2	2.734	1.0267	+7.4
9.355	1.0792	38.3	6.052	1.04835	37.9	10	1.1035	9.4	5.468	1.0537	10.4
21.828	1.2012	41.5				15	1.1605	11.8	8.201	1.0823	11.1
31.183	1.3074	43.9				20	1.2215	14.1	10.935	1.1124	11.6
40.538	1.4281	46.5				25	1.2870	16.3	16.403	1.1738	14.8
						30	1.3575	18.4	21.870	1.2391	16.9

FeSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + 6H ₂ O GERLACH ⁴ <i>t</i> = 16.5/16.5°			MnCl ₂ GERLACH ⁵ <i>m</i> = 125.9 <i>t</i> = 15/15°			KOHLEAUSCH <i>t</i> = 15/4°		
<i>p wfr.</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
7.245	1.060	62.1	5	1.045	17.4	5	1.0456	14.1
10.867	1.092	63.9	10	1.091	20.9			
14.490	1.124	67.9	20	1.189	25.8	20	1.1900	25.0
19.127	1.1666	71.7	30	1.306	27.4			
			40	1.443	29.1			

di-Eisen und di-Mangan haben demnach in den entsprechenden Verbindungen annähernd gleiches atomares Lösungsvolumen. Das Volumen des Eisens ist vielleicht ein wenig größer, als dasjenige des Mangans (1—2 Einheiten), wenigstens scheint der Wert der Sulfate hierfür zu sprechen.⁶

Das atomare Lösungsvolumen von Mg, Zn, Cu und Ni ist um wenigstens fünf Einheiten kleiner als dasjenige des Eisens und Mangans; Eisen ist also auch in Bezug auf das Volumen mit dem Mangan verwandter als mit den genannten Elementen (vergl. Kurventafel No. 4).

¹ OUDEMANS, vergl. GERLACHS Tabellen *Zeitschr. anal. Chem.* (1889) 28.

² GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1889) 28, 475; vergl. auch die Werte MnSO₄ von FAVRE und VALSON, *Compt. rend.* (1874) 79, 968.

³ GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 259.

⁴ GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 259.

⁵ GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1889) 28, 476.

⁶ Die Werte S. 65 sprechen für völlige Gleichheit des Volumens von Mangan und Eisen.

Das Beryllium. — Das Berylliumsulfat wurde von JAHN¹ untersucht, das Chlorat von mir. Dasselbe wurde dargestellt aus frisch bereiteter Chlorsäure und reinem Berylliumoxydhydrat.

BeSO ₄ JAHN <i>m</i> = 105.16 <i>t</i> = 20/4°			Be(ClO ₃) ₂ TRAUBE <i>m</i> = 175.96 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
11.283	1.09366	23.9	1.949	1.01104	69.9
20.281	1.17874	25.7	2.560	1.01493	69.3
			3.310	1.01947	70.2

Das Beryllium hat demnach ein wesentlich größeres Volumen, als die bisher besprochenen zweiwertigen Elemente.

Die Gruppe: Aluminium, tri-Eisen, tri-Chrom.

Als am zuverlässigsten veröffentliche ich nur die Werte von GERLACH² für Aluminiumchlorid, die drei Sulfate und einige Alaune, sowie von SCHIFF³ über die Blutlaugensalze des Eisens. Von mir wurden das Aluminiumbromid, sowie die Nitrate der drei Metalle untersucht. Der Gehalt sämtlicher Lösungen wurde gewichtsanalytisch bestimmt; die Metalle gelangten als Oxyde zur Wägung.

AlCl ₃ GERLACH <i>m</i> = 133.46 <i>t</i> = 15/15°			AlBr ₃ TRAUBE <i>m</i> = 266.93 <i>t</i> = 20°			Al(NO ₃) ₃ TRAUBE <i>m</i> = 213.17 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.0361	40.5	6.066	1.04578	67.0	2.618	1.01966	49.5
10	1.0734	42.2	10.253	1.08136	66.9	4.168	1.03208	50.8
15	1.1125	43.4	15.956	1.13318	67.9	6.361	1.04974	51.8
20	1.1537	44.6	20.896	1.18157	68.8	9.879	1.07895	53.7
30	1.2422	46.7				13.041	1.10639	54.8
40	1.3415	48.5						

Fe(NO ₃) ₃ TRAUBE <i>m</i> = 242.12 <i>t</i> = 15°			Cr(NO ₃) ₃ , violett TRAUBE <i>m</i> = 238.3 <i>t</i> = 15°			Al ₂ (SO ₄) ₃ GERLACH <i>m</i> = 342.4 <i>t</i> = 15/15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
10.257	1.06110	54.4	3.389	1.02699	47.9	5.141	1.0535	+3.9
15.598	1.13466	56.8	7.550	1.06252	50.2	10.282	1.1105	10.7
23.962	1.22022	59.2	16.536	1.14602	53.7	15.423	1.1710	17.9
			29.082	1.28163	57.7	20.564	1.2355	24.7
						25.705	1.3050	30.8

¹ JAHN, *Wied. Ann.* (1891) **43**, 284.

² GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) **8**, 250; (1888) **27**, 308 und (1889) **28**, 466—524.

³ SCHIFF, *Ann. Chem. Pharm.* (1860) **113**, 199.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$						$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, grün		
GERLACH $m = 400.2$			HAGER ¹ $t = 18/18^\circ$			GERLACH $m = 392.6 \quad t = 15/15^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
10	1.096	49.7	10	1.097	46.4	5.48	1.0510	44.8
20	1.205	59.8	20	1.208	55.7	10.96	1.1070	46.2
30	1.331	68.4	30	1.337	64.0	16.44	1.1680	49.0
40	1.478	76.7	40	1.490	71.2	21.92	1.2340	52.8
50	1.650	84.9				27.40	1.3055	57.1
						32.88	1.3825	62.0
						38.36	1.4650	67.6
						43.84	1.5530	73.6

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, violett GERLACH $m = 392.6 \quad t = 15/15^\circ$			$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ GERLACH $m = 516.9 \quad t = 17.5/17.5^\circ$			$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, GERLACH grün $m = 566.2 \quad t = 15/15^\circ$		
p	s	v_m	p wfr.	s	v_m	p wfr.	s	v_m
2.74	1.0275	+8.9	2.724	1.0258	39.4	5.677	1.050	91.1
5.48	1.0560	12.5	5.448	1.0523	45.1	11.355	1.103	100.4
10.96	1.1150	22.9	7.071	1.0690	45.6	17.032	1.161	105.0
16.44	1.1785	30.7				22.710	1.225	108.1
21.92	1.2480	36.5				28.387	1.295	111.7
27.40	1.3250	40.9				34.065	1.371	116.3
						39.742	1.453	121.9
						45.420	1.541	128.4
						51.097	1.635	135.7

$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, GERLACH violett ² $m = 566.2 \quad t = 15/15^\circ$			$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ SCHIFF $m = 368.8 \quad t = 15/15^\circ$			$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ SCHIFF $m = 329.66 \quad t = 13/13^\circ$		
p wfr.	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
2.839	1.02725	36.8	4.360	1.0295	126.4	5	1.0261	162.0
5.677	1.05500	46.0	8.720	1.0605	127.5	10	1.0538	161.4
8.516	1.08350	53.6	13.080	1.0932	128.4	15	1.0831	161.0
			17.440	1.1275	129.7	20	1.1139	161.1
						30	1.1802	161.9

Aus den Werten der von mir untersuchten drei Nitrate würde folgen, daß das atomare Lösungsvolumen von Aluminium und tri-Eisen gleich groß, dasjenige des tri-Chroms um wenige Einheiten kleiner ist. In Anbetracht des Umstandes, daß aber hier teilweise Zersetzungen in der Lösung angenommen werden, und das Verhalten der Sulfate zu ganz anderen Ergebnissen führt, müssen weitere Untersuchungen abgewartet werden. Wie man sieht, sind bei den Sulfaten nur die Werte des Ferrisulfates und des grünen

¹ HAGER, *Zeitschr. anal. Chem.* (1888) 27, 280.

² Vergl. die übrigen Alaune *Zeitschr. anal. Chem.* (1889) 28, 496.

Chromisulfates annähernd gleich, während die Werte des Aluminiumsulfates wesentlich niedriger sind.

Als besonders interessant und feststehend kann das Ergebnis angesehen werden, daß die grünen Chromverbindungen ein wesentlich geringeres molekulares Lösungsvolumen besitzen, als die violetten Verbindungen. Meines Erachtens handelt es sich hier um keine Zersetzungs- oder Hydratisierungsprozesse, sondern um einen Fall von Polysterismus dieses Elementes (vergl. S. 33).

Ein Elementaratom kann verschiedene Räume einnehmen, ohne daß mit der Änderung des Atomvolumens stets eine Änderung der Valenz verbunden zu sein braucht.

Ich habe bereits meiner Vermutung Ausdruck gegeben, daß auch die Farbenerscheinungen des Kobalts auf diese Weise zu deuten sind. Vielleicht gehören auch hierher die Erscheinungen beim Kupferchlorid, und manche Thatsachen scheinen anzudeuten, daß bei anderen Elementen analoge Erscheinungen auftreten. Die labile Form des Chroms und Kobalts würde man vielleicht zweckmäßig mit dem Namen des Isochroms bzw. des Isokobalts bezeichnen. Ich beabsichtige, diese Verhältnisse in kürzester Zeit näher zu studieren; möglich wäre es auch, daß bei den Kobaltammoniakbasen und ähnlichen Verbindungen manches Rätsel durch die Feststellung der spezifischen Gewichte in einfacher Weise gelöst werden würde.

Das tri-Cer. — Untersucht wurde von mir eine 27,76%ige Lösung des nicht ganz reinen Cerchlorides; dieselbe hatte bei 20° das spez. Gewicht 1.3225 entsprechend einem molekularen Lösungsvolumen von 52.4. Von BRAUNER¹ wurden spezifische Gewichtsbestimmungen an Cersulfatlösungen ausgeführt:

Ce ₂ (SO ₄) ₃ BRAUNER <i>m</i> = 568.6 <i>t</i> = 15/4°			Ce(SO ₄) ₂ BRAUNER <i>m</i> = 568.6 <i>t</i> = 15/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
3.07	1.03005	+14.0	11.13	1.11917	26.1
5.76	1.05812	18.8	12.70	1.13665	27.6
7.80	1.08000	23.1	17.48	1.19640	32.6
9.54	1.09939	25.3	24.02	1.28778	38.2

¹ BRAUNER, *Journ. chem. Soc.* (1888) 53, 357.

Die Elemente: Platin, Iridium, Palladium.

Das Platinchlorid wurde von PRECHT² untersucht; die übrigen Verbindungen von mir. Dieselben wurden sehr rein aus der Fabrik von MERCK bezogen, und abgesehen von dem etwas zersetzlichen Kaliumiridiumchlorid durch Umkrystallisieren gereinigt.

PtCl ₄ PRECHT <i>m</i> = 336.64			K ₂ PtCl ₆ TRAUBE <i>m</i> = 485.88 <i>t</i> = 20°			K ₂ JrCl ₆ TRAUBE <i>m</i> = 484.13 <i>t</i> = 20°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.046	40.5	0.874	1.00408	163.5	0.621	1.00215	167.8
10	1.097	39.0	0.919	1.00445	159.9	1.123	1.00593	155.4
20	1.214	39.9	0.930	1.00457	157.6			
30	1.362	38.4						
40	1.546	39.9						
50	1.785	40.5						

PdCl ₂ TRAUBE <i>m</i> = 177.2 <i>t</i> = 20°			K ₂ PtCl ₄ TRAUBE <i>m</i> = 414.97 <i>t</i> = 20°			K ₂ PdCl ₄ TRAUBE <i>m</i> = 326.4 <i>t</i> = 20°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
2.193	1.01568	38.7	2.791	1.01962	103.5	2.062	1.01245	104.7
3.000	1.02242	37.6	4.349	1.03221	101.2	3.325	1.02157	102.5
			6.958	1.05395	100.0	4.057	1.02699	101.5
			8.973	1.07120	100.2	5.589	1.03815	102.2

Platin und Iridium gehören zu derjenigen Triade der Platin-Gruppe, deren Atomgewichte zwischen den Grenzen 191 und 195 liegen. Palladium dagegen ist ein Repräsentant der drei Platinelemente, deren Atomgewichte zwischen den Grenzen 101 bis 107 liegen. Der Vergleich je eines Vertreters der beiden Gruppen mußte daher besonders interessieren.

Es folgt nun, daß Platin und Palladium und voraussichtlich auch Iridium in entsprechenden Verbindungen gleiches atomares Lösungsvolumen besitzen.

Die beiden Gruppen der Platinelemente werden daher durch die Beziehungen der Volumina mit einander verknüpft. Über das Iridium sind weitere Untersuchungen erforderlich. Insbesondere sind die Beziehungen der Platinelemente zu den Elementen der Eisen-Gruppe näher zu erforschen. Bemerkenswert ist (vergl. namentlich das Kaliumplatinchlorür und Kaliumpalladiumchlorür) die Abnahme des molekularen Lösungsvolumens mit wachsender Konzentration der Lösung.

¹ PRECHT, *Zeitschr. anal. Chem.* (1879) 18, 512.

Das tri-Gold. — Es wurde von mir an zwei von KAHLBAUM bezogenen Präparaten das chlorwasserstoffsäure Goldchlorid untersucht.

AuCl ₃ .HCl		
TRAUBE		
$m = 340.01 \quad t = 15^{\circ}$		
p	s	v_m
2.093	1.01240	127.6
4.751	1.02967	128.1
6.618	1.04287	124.8
11.113	1.07435	126.0

Die ersten beiden Werte sind vermutlich etwas zu hoch.

Das di-Quecksilber. — Spezifische Gewichtsbestimmungen wässriger Lösungen von Quecksilberchlorid wurden u. a. ausgeführt von SCHRÖDER¹, wie auch von mir, während Bestimmungen wässriger Lösungen von Quecksilbercyanid von SCHÖNROCK² vorlagen.

HgCl ₂						Hg(CN) ₂		
SCHRÖDER $m = 271.1 \quad t = 20^{\circ}$			TRAUBE $t = 15^{\circ}$			SCHÖNROCK $m = 252.3 \quad t = 16/4$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
2.42	1.01856	48.4	2.196	1.01768	46.5	5.404	1.04246	57.8
4.72	1.03856	48.6	4.452	1.03729	47.3	7.892	1.06376	57.7

Der Ionisationsgrad des Quecksilberchlorides in seine wässrige Lösung ist bekanntlich sehr gering.³ Über Lösungen von Quecksilbersalzen in Alkohol etc. vergl. weiter unten S. 59 und 60.

Molybdän und Wolfram. — Untersucht wurde von mir das normale Kalium- und Natriummolybdat wie -wolframat. Die Molybdate erhielt ich durch Schmelzen von Molybdänsäure mit den Alkalikarbonaten, die Wolframate durch Kochen von Kali oder Natron mit Wolframsäure und nachherige Krystallisation. Der Gehalt der Lösungen wurde bestimmt durch Eindampfen und Trocknen bei möglichst niedriger Temperatur. Hierbei wurden — allerdings nur sehr geringe — Mengen von Kohlensäure aufgenommen. Über Wolframsäure fanden sich Bestimmungen von SCHEIBLER.⁴

¹ SCHRÖDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1886) **19**, 161 Ref.

² SCHÖNROCK, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 770.

³ ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1887) **1**, 636.

⁴ SCHEIBLER, *Zeitschr. anal. Chem.* (1888) **27**, 299.

K ₂ MoO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 238.2 <i>t</i> = 15°			K ₂ WO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 326.3 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
2.02	1.0154	49.7	2.42	1.0202	48.1
6.76	1.0548	52.4	6.57	1.0575	51.6
7.37	1.0602	52.2	8.72	1.0781	52.5
15.94	1.1381	56.4	16.19	1.1548	54.8

Na ₂ MoO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 206.1 <i>t</i> = 15°			Na ₂ WO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 294.1 <i>t</i> = 15°			H ₂ WO ₄ SCHEIBLER <i>m</i> = 250.0 <i>t</i> = 17.5/17.5°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
6.31	1.0555	32.9	4.14	1.0373	33.5	3.0	1.0257	41.2
11.84	1.1085	34.4	10.10	1.0954	35.2	13.67	1.1275	43.2
19.91	1.1928	38.1	19.35	1.2012	38.4	29.76	1.3274	42.8
22.18	1.2194	38.3	33.18	1.3944	42.9	47.16	1.6343	44.3

Molybdän und Wolfram haben demnach gleiches atomares Lösungsvolumen in entsprechenden Verbindungen (vergl. Kurventafel No. 7). Die Wolframsäure ist anscheinend nur zur Hälfte ionisiert.

Die Gruppe: Fluor; Chlor, Brom, Jod; Cyan; Mangan.

Aus den bisher veröffentlichten Zahlenwerten seien zunächst die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina zusammengestellt, welche sich berechnen, wenn die verdünnteren Lösungen der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide auf einander bezogen werden.

	Cl—Fl	Br—Cl	J—Br	CN—Cl
K . . .	16.0	7.5	10.3	5,9
Na . . .	16.0	7.5	9.6	—
H . . .	—	7.2	10.4	—
Li . . .	—	7.7	7.5	—
NH ₄ . . .	—	6.7 ¹	10.0	—
Mg . . .	—	6.0 × 2	7.9 × 2	—
Ca . . .	—	7.2 × 2	—	—
Sr . . .	—	7.2 × 2	—	—
Ba . . .	—	8.6 × 2	—	—
Cd . . .	—	7.4 × 2	9 × 2	—
Tl . . .	ca. 16	—	—	—
Hg . . .	—	—	—	4.5 × 2
Al . . .	—	8.2 × 3	—	—

Einige dieser Werte sind offenbar fehlerhaft, besonders wenn dieselben nicht aus genügend verdünnten Lösungen abgeleitet wurden.

¹ FAVRE und VALSON, *Jahrb.* (1873), 88.

Unter Berücksichtigung der zuverlässigsten Werte setze ich die Differenz:

Fl—Cl	Br—Cl	J—Br
16	7.5	10

Die Cyanide haben ein etwas geringeres molekulares Lösungsvolumen als die Bromide. Die Differenz Jod—Brom ist demnach grösser als die Differenz Brom—Chlor; ich habe bereits darauf hingewiesen, dass gleichfalls die Unterschiede der Bildungswärmen HBr—HCl und HJ—HBr im Verhältnis 3 : 4 stehen.

Auch sahen wir bereits, dass sich das dritte Glied einer Triade ebenso in anderen Reihen abnorm verhält.

In den Chloraten, Bromaten und Jodaten haben die Halogene sicherlich eine andere Wertigkeit als in den entsprechenden Halogeniden. Sie sind wahrscheinlich fünfwertig. Demgemäss zeigen dieselben auch in volumchemischer Hinsicht ein durchaus abweichendes Verhalten. Im folgenden seien bereits früher veröffentlichte Werte nochmals zusammengestellt:

KClO_3 KREMERS ¹ $m = 122.59 \quad t = 19.5/19.5^\circ$			KBrO_3 KREMERS ¹ $m = 167.10 \quad t = 19.5/19.5^\circ$			KJO_3 KREMERS ¹ $m = 214.0 \quad t = 19.5/19.5^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
5	1.033	44.3	6.068	1.0463	45.2	8.324	1.0741	36.7
10	1.066	46.7						

NaClO_3 KREMERS ¹ $m = 106.51 \quad t = 19.5/19.5^\circ$			NaBrO_3 KREMERS ¹ $m = 151.03 \quad t = 19.5/19.5^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m
10	1.070	36.8	10	1.083	35.3
15	1.108	37.3	15	1.129	36.0
20	1.147	38.2	30	1.289	38.1
30	1.235	38.9			
40	1.331	40.3			

NaJO_3 KREMERS ¹ $m = 197.92 \quad t = 19.5/19.5^\circ$			HClO_3 REYHER ² $m = 84.45 \quad t = 25^\circ$			HJO_3 THOMSEN ³ $m = 175.86 \quad t = 17/17^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
7.519	1.0698	26.2	2.111	1.00969	34.3	2.963	1.0258	26.6
			4.222	1.02146	35.9	5.755	1.0512	27.0
			8.445	1.04549	36.2	10.883	1.1004	28.4
						19.630	1.1945	30.0
						32.818	1.3660	32.3
						49.418	1.6609	34.2

¹ KREMERS, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 263 und 290.

² REYHER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 744.

³ THOMSEN, *Zeitschr. anal. Chem.* (1888) 27, 301.

In den Chloraten und Bromaten haben Chlor und Brom dasselbe atomare Lösungsvolumen; dasjenige des Jodes in den Jodaten ist dagegen um etwa 8.5 Einheiten geringer.

Mit dieser Verschiedenheit des Volums dürfte das in vieler Beziehung so exceptionelle Verhalten der Jodate¹ aufs engste zusammenhängen. Ein verschiedener Ionisationsgrad ist jedenfalls nicht die Ursache. In den Halogeniden und Halogenaten haben die Elemente der Halogene demnach ein verschiedenes Volumen. Dieselben sind somit polyster.

Chlor und Mangan. — Spezifische Gewichtsbestimmungen wurden von mir ausgeführt beim Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat.

KClO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 138.59 <i>t</i> = 15°			KMnO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 158.1 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
0.861	1.00457	51.9	1.809	1.01162	50.5
1.583	1.00912	52.3	4.386	1.02990	50.5
			5.452	1.03737	51.3

Das atomare Lösungsvolumen von Chlor und Mangan ist demnach in den Perchloraten und Permanganaten sehr angenähert gleich.

Eine — minimale — Zersetzung des Permanganats war nicht zu verhindern. Hierauf ist es vielleicht zurückzuführen, daß dessen Werte ein wenig kleiner sind.

Die Elemente: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur; Chrom.

Sauerstoff und Schwefel. — Von Herrn Dr. WOLFENSTEIN mir freundlichst zur Verfügung gestelltes Wasserstoffsuperoxyd ergab die folgenden Werte:

H ₂ O ₂ TRAUBE <i>m</i> = 34 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
4.22	1.0158	22.0
10.24	1.0375	21.8

¹ THOMSEN, *Therm. Unters.* (1882) 2, 300 und WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 62.

Da nichtionisiertes Wasser das molekulare Lösungsvolumen = 18 hat, so würde sich das atomare Lösungsvolumen des Sauerstoffes hiernach = 3.8 bis 4 berechnen. Die Differenz $\text{KClO}_4 - \text{KClO}_3$ ist ca. 8; $\text{KClO}_3 - \text{KCl} = 3 \times 6$, $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{K}_2\text{SeO}_3 = \text{ca. } 7$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ und $\text{POCl}_3 - \text{PCl}_3 = \text{etwa } 5$. Da das atomare Lösungsvolumen des Sauerstoffes auch von der Art der Bindung abhängt, so kann die Verschiedenheit dieser Werte nicht auffallen.

Die folgenden Werte für das Hydroxylaminchlorhydrat sind einer Arbeit von BACH¹ entlehnt, von reinem Kaliumcyanid, Kaliumcyanat, Kaliumsulfocyanat habe ich spezifische Gewichtsbestimmungen ausgeführt. Die Werte von Ammoniumchlorid, Kaliumcyanid (Kohlrausch), Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat vergl. meine frühere Abhandlung.²

NH ₂ OH.HCl			NH ₄ Cl		KCN				
BACH			GERLACH		TRAUBE			KohlRAUSCH	
$m = 69.5 \quad t = 20/20^\circ$			$m = 53.25 \quad t = 15/15^\circ$		$m = 65.17 \quad t = 15^\circ$			$t = 15/4^\circ$	
p	s	v_m	p	v_m	\sqrt{c}	p	s	v_m	p v_m
8.798	1.0388	40.0	10	37.5	7/	3.227	1.01642	30.9	3.27 33.3
17.511	1.0767	38.4	15	38.1	9/	5.718	1.02894	32.1	6.50 33.8
					12/	9.992	1.05100	33.1	
					15/	18.644	1.09604	34.3	

KOCN			KSCN		
TRAUBE			TRAUBE		
$m = 81.3 \quad t = 15^\circ$			$m = 97.23 \quad t = 15^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m
5.008	1.02951	33.5	3.481	1.01676	48.9
9.748	1.05883	34.4	6.326	1.03115	49.6
17.286	1.10737	35.4	12.647	1.06379	50.6
23.584	1.14633	37.1	20.516	1.10618	51.4
33.147	1.21254	38.2	34.227	1.18519	52.7

KOH				KSH	
SCHIFF		KohlRAUSCH		BOCK	
$m = 56.14 \quad t = 15/15^\circ$		$t = 15/4^\circ$		$m = 72.2 \quad t = 8.4$	
p	v_m	p	v_m	p	v_m
20	14.2	4.2	5.9	4.09	25.1
30	14.3	8.4	7.5	7.86	25.9
40	15.2	16.8	10.1	15.08	27.5
50	16.9	25.2	12.4	33.43	29.1
		33.6	14.4	39.22	30.8
		42.0	16.0	51.22	32.2

¹ BACH, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 258.

² TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 4.

Aus dem Vergleich des Hydroxylaminchlorhydrates und des Ammoniumchlorides (auf gleiche Temperatur bezogen vergl. Seite 55), sowie des Kaliumcyanides und Kaliumcyanates¹ folgt, daß bei Substitution einer Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms (oder OK an Stelle von K) keine oder eine sehr minimale Volumvergrößerung eintritt.

Auch aus dem Vergleich später zu veröffentlichender Werte für organische Verbindungen (Glykolsäure—Essigsäure, Äpfelsäure—Bernsteinsäure) folgt, daß die Volumvergrößerung keinesfalls mehr als eine Einheit übersteigt.

Die Differenz des molekularen Lösungsvolumens für verdünnte Lösungen von KSCN und KOCN ist = 15.8; die Differenz KSH—KOH ist = 18—19, welcher Wert ungenauer sein dürfte als der erstere Wert.

Das atomare Lösungsvolumen von Schwefel und Sauerstoff unterscheidet sich anscheinend um dieselbe Differenz, etwa 16, wie Fluor und Chlor (vergl. Seite 41). Bekanntlich sind auch die Atomgewichtsdifferenzen S—O und Fl—Cl=16.

Schwefel, Selen und Tellur; Chrom. — Von mir untersucht wurden: Selenige Säure (vergl. S. 53), Kalium- und Natriumselenat, Silbersulfat und -selenat, Kaliumsulfat, Kaliumselenit, Kaliumtellurit, Kaliumchromat, Kaliumpyrosulfat, Kalium- und Ammoniumpersulfat und Tellursäure.²

Die Alkaliselenate erhielt ich rein durch Neutralisation der Karbonate mit reiner Selensäure. Dieselben wurden vor dem Lösen mäßig geglüht, da dieselben stark dekrepitierten.

Das Kaliumselenit wurde aus Kalihydrat und reiner seleniger Säure erhalten; bei 140° getrocknet, zeigte es eine allerdings geringe Zersetzung; das Kaliumtellurit wurde durch Schmelzen von Kaliumkarbonat mit telluriger Säure dargestellt; die tellurige Säure war aus reinem Tellur gewonnen worden. Das Salz wurde vor dem Wägen nach Eindampfen der Lösung bei 130° getrocknet und war nur wenig zersetzt. Die Tellursäure wurde durch Oxydation von telluriger Säure mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure anscheinend rein erhalten.

¹ Das Kaliumcyanat hat sicherlich, wie aus obigem folgt, die Formel KOCN und nicht, wie vielfach angenommen wird, diejenige des Kaliumisocyanats.

² Die übrigen weiter unten veröffentlichten Werte vergl. meine frühere Abhandlung *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 1; siehe daselbst auch andere Schwefelverbindungen.

Das Kalium- und Ammoniumpersulfat stellte ich dar nach der für das Ammoniumsalz von ELBS modifizierten Methode von MARSHALL. Erst nach dreimaligem Umkrystallisieren waren die Salze rein.¹ Das Kaliumsulfat wurde zur Gehaltsbestimmung der Lösung nach dem Eindampfen getrocknet, wobei eine geringe Zersetzung stattfand. Die Werte sind also nicht genau.

Das Atomgewicht des Tellurs nahm ich an = 128.3. Die Versuche BBAUNERS erscheinen mir nicht hinreichend, um die älteren Bestimmungen von BERZELIUS und HAUER als widerlegt anzusehen. auch glaube ich nicht, daß man dem periodischen System zuliebe eine derartige Atomgewichtskorrektur befürworten darf.²

K ₂ SO ₄ GERLACH <i>m</i> = 174.34 <i>t</i> = 15/15°			K ₂ SeO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 221.4 <i>t</i> = 15°			Na ₂ SO ₄ GERLACH <i>m</i> = 142.18 <i>t</i> = 15/15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
1	1.00820	32.5	1.904	1.01484	41.8	1	1.00911	13.8
2	1.01635	34.1	2.776	1.02205	42.8	2	1.01822	15.0
3	1.02450	35.4	5 ⁴⁷ 3.818	1.03078	43.5	3	1.02736	16.0
5	1.04105	36.8	9 ² 8.709	1.07281	46.9	5	1.04575	17.8
9	1.07499	39.2	13 12.702	1.10945	48.2	10	1.09275	21.5
			17 13.682	1.11846	48.8			

Na ₂ SeO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 189.2 <i>t</i> = 15°			Ag ₂ SO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 311.92 <i>t</i> = 15°			Ag ₂ SeO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 358.96 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
1.182	1.00982	(20.3)	0.586	1.00480	13.3	0.180	1.00085	22.2
4.594	1.04109	25.0	0.879	1.00763	13.4			
8.528	1.07834	26.1						
12.914	1.12220	28.6						
13.509	1.12827	29.0						

K ₂ CrO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 194.4 <i>t</i> = 15°			K ₂ SO ₃ TRAUBE <i>m</i> = 158.3 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
1.270	1.00954	37.1	5	1.0408	42.0
2.499	1.01960	38.5	10	1.0837	44.3
11.342	1.09494	44.5	15	1.1287	46.6
			20	1.1765	48.6
			30	1.2808	52.3
			40	1.3991	55.8

¹ MÖLLER veröffentlicht *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 555 spezifische Gewichtsbestimmungen von Lösungen der Persulfate und Permolybdate. Aber die Salze waren offenbar nicht rein.

² Vergl. u. a. OSTWALD, *Lehrb. allg. Chem.* (1891) **1**, 112.

VC.
1.78
1.50
1.97

K ₂ SeO ₃ TRAUBE <i>m</i> = 205.4 <i>t</i> = 15°			K ₂ TeO ₃ TRAUBE <i>m</i> = 254.6 <i>t</i> = 15°			K ₂ S ₂ O ₇ TRAUBE <i>m</i> = 254.4 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
3.46	1.0285	36.0	4.77	1.0402	43.9	2.175	1.01578	63.1
3.53	1.0290	36.6	11.62	1.1047	45.3	3.164	1.02325	65.2
8.91	1.0747	39.8	20.88	1.2036	47.6	7.725	1.05857	69.6
18.87	1.1748	42.8	23.57	1.2340	49.1	12.968	1.09754	78.6
19.14	1.1748	45.1				22.207	1.17758	81.0

K ₂ Cr ₂ O ₇ KREMERS <i>m</i> = 294.68 <i>t</i> = 19.5/19.5°		H ₂ SO ₄ MENDELEJEFF <i>m</i> = 98.06 <i>t</i> = 0/4°			H ₂ TeO ₄ TRAUBE <i>m</i> = 194.3 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5.731	94.5	1.34	1.00988	25.7	2.59	1.0221	26.6
11.583	96.0	2.65	1.01924	27.7	6.42	1.0562	30.8
		5.16	1.03713	29.8	5.01	1.0407	39.4
					8.62	1.0706	43.9

K ₂ S ₂ O ₈ TRAUBE <i>m</i> = 270.4 <i>t</i> = 15°			(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ TRAUBE <i>m</i> = 228.26 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
0.878	1.00490	93.8	1.301	1.00584	112.2
2.021	1.01243	95.2	4.062	1.01983	114.4

Es berechnet sich die mittlere Differenz:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{K}_2\text{SeO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_3 & = & 6.2 \\
 \text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 & = & 7.8 \\
 \text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 & = & 7.0 \\
 \text{Ag}_2\text{SeO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4 & = & 8.8 \\
 & & \hline
 & & 7.5
 \end{array}$$

Das atomare Lösungsvolumen von Selen ist demnach in den entsprechenden Salzen um im Mittel 7.5 Einheiten größer als dasjenige des Schwefels.¹

Es wäre dieses die gleiche Differenz wie diejenige von Brom-Chlor in den Bromiden und Chloriden (vergl. S. 41). Während also die Differenz $\text{Fl}-\text{Cl}=\text{S}-\text{O}$ ist, wäre die Differenz $\text{Br}-\text{Cl}=\text{Se}-\text{S}$.

Die Atomgewichtsdifferenz ist in den ersten beiden Fällen = 16; in den letzten beiden Fällen 45 bzw. 47.

Die Differenz Tellur—Selen berechnet sich aus den verdünnten Lösungen von $\text{K}_2\text{TeO}_3 - \text{K}_2\text{SeO}_3 =$ etwa 6.5, muß aber noch genauer bestimmt werden.

¹ Am genauesten sind die Werte für Kalium- und Natriumselenat.

Die ersten beiden Werte für Tellursäure beziehen sich auf die durch Oxydation von telluriger Säure frisch bereitete Tellursäurelösung. Dafs diese Werte annähernd denen für Schwefelsäure gleich sind, ist zwar beachtenswert; ehe aber der relative Ionisationsgrad beider Säuren nicht bekannt ist, sind bestimmtere Schlüsse nicht möglich.

Die letzten beiden Werte gelten für die nach dem Erhitzen auf 110° wieder gelöste Säure. Die Säure löst sich in diesem Falle weit schwerer auf, ist aber anscheinend unzersetzt. Ausgeschlossen wäre es nicht, dafs hier, womit auch die wesentlich gröfseren Werte v_m im Einklang stehen würden, eine zweite Modifikation der Tellursäure vorläge.¹

Das Volumen des Chroms liegt anscheinend zwischen demjenigen des Selens und Schwefels, dasjenige von Molybdän und Wolfram ist dagegen (vergl. S. 40) wesentlich gröfser, vielleicht gleich demjenigen des Tellurs.

Untersucht wurde auch das nicht ganz unzersetzt lösliche Kaliumosmiat K_2OsO_4 . Die Werte v_m lagen zwischen 12 und 25, woraus zu folgern scheint, dafs das Volumen des Osmiums sehr klein ist.

Die Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon; Vanadin.

Stickstoff. Phosphor, Arsen, Antimon. Wegen der Polymerisation der Metaphosphate schien ein Vergleich der atomaren Lösungsvolumina von Stickstoff und Phosphor am ehesten möglich durch Beziehung der organisch-substituierten Ammonium- und Phosphoniumsalze auf einander. Ich wählte das Teträthylammoniumjodid und Teträthylphosphoniumjodid. Ersteres Präparat war von KAHLBAUM bezogen, letzteres erhielt ich sehr rein durch Vermischen von Triäthylphosphin und Jodäthyl in Benzollösung. Einstweilen sah ich von der auch sehr wünschenswerten Untersuchung der entsprechenden Arsonium- und Stiboniumverbindungen ab. Ausserdem untersuchte ich noch das Natriumnitrit, sowie das Kaliummetaantimoniat und Kaliumpyroantimoniat, welche letzteren beiden Präparate ich Herrn Professor VON KNORRE verdanke. Über die gleichfalls von mir untersuchten Verbindungen PCl_3 , PBr_3 , PJ_3 , $POCl_3$, PCl_5 , $AsCl_3$, $SbCl_3$ vergl. weiter unten S. 53. Die übrigen nachfolgend ver-

¹ Herr Prof. BRAUNER in Prag teilte mir persönlich mit, dass auch er 2 Modifikationen der Tellursäure erhalten habe.

öfientlichten Werte finden sich bereits in meiner früheren Abhandlung.¹

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ TRAUBE $m = 257.04 \quad t = 20^\circ$			$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ TRAUBE $m = 274.02 \quad t = 20^\circ$			NaNO_2 TRAUBE $m = 69.1 \quad t = 15^\circ$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
2.753	1.00519	192.9	2.146	1.00337	209.2	1.988	1.01253	24.2
5.271	1.01257	188.4	3.482	1.00706	205.5	4.661	1.03041	24.2
9.946	1.02636	186.5	4.354	1.00943	204.7	8.512	1.05735	24.5
16.041	1.04508	185.5	6.131	1.01445	203.0	19.138	1.13306	26.5

KH_2PO_4 KOHLEAUSCH $m = 136.18$ $t = 18/4^\circ$		NaH_2PO_4 REYHER $m = 120.08$ $t = 25/25^\circ$		NaH_2AsO_4 REYHER $m = 164.05$ $t = 25/25^\circ$		H_3PO_4 HAGER $m = 97.80 \quad t = 17.5/17.5^\circ$	
p	v_m	p	v_m	p	v_m	p	v_m
5	43.1	1.92	33.8	2.58	38.4	13.705	46.2
10	46.6	3.70	35.7	4.88	40.4	27.410	46.4
15	45.8					41.115	46.9
						54.820	48.1
						68.525	48.9
						82.230	49.8
						93.194	50.9

H_3AsO_4 KOPF $m = 142.0 \quad t = 15/15^\circ$		HPO_3 TRAUBE $m = 80.03 \quad t = 15^\circ$			$\text{NaPO}_3(\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18})$ BEDSON und WILLIAMS $m = 102.09 \quad t = 20/4^\circ$	
p	v_m	p	s	v_m	p	v_m
5	53.9	1.954	1.01411	19.6	5.366	23.6
10	54.1				8.769	26.8
15	53.6					
20	53.7					
30	54.1					
40	53.7					

KSbO_3 TRAUBE $m = 207.28 \quad t = 20^\circ$			$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ NICOL $m = 266.3 \quad t = 20/20^\circ$		$\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ TRAUBE $m = 508.8 \quad t = 20^\circ$		
p	s	v_m	p	v_m	p	s	v_m
1.665	1.01233	34.2	3.56	13.6	1.895	1.01466	74.7
1.692	1.01261	34.1			1.897	1.01454	69.4

Ein Vergleich der Werte des Teträthylammoniumjodids und Teträthylphosphoniumjodids führt zu dem Ergebniss:

Das atomare Lösungsvolumen des Phosphors ist im Mittel um 15.6 Einheiten gröfser, als dasjenige des Stickstoffs.

¹ Diese Zeitschr. (1892) 3, 1.

Die Differenz Fl—Cl war = 16, ebenso die Differenz S—O. Bekanntlich sind auch die Atomgewichtsdifferenzen Fl—Cl, S—O und P—N einander nahezu gleich = 16 bis 17.

Das atomare Lösungsvolumen des Arsens scheint größer zu sein, als das des Phosphors. Die Differenz $H_3AsO_4 - H_3PO_4$ wäre = ca. 7.7, demnach etwa = der Differenz Br—Cl und Se—S. Dagegen ist der Unterschied $NaH_2AsO_4 - NaH_2PO_4$ nur 4 bis 5 Einheiten. Weitere Untersuchungen sind daher vorzunehmen. Das Volumen des Antimons ist vermutlich noch größer; das Kaliumpyrophosphat kann höchstens das molekulare Lösungsvolumen $13.6 + 4.10$ haben, doch ist man über die Konstitution der gelösten Antimonsalze noch nicht genügend unterrichtet, um sicherere Schlüsse zu ziehen. Wohl nur ein Zufall ist es, daß die Werte des Kaliummetaantimoniats annähernd gleich sind den aus dem Natriumsalze berechneten Werten für das Kaliummetaphosphat $23.6 + 10$ und $26.8 + 10$; ferner daß das Volumen $H_3PO_4 - H_2O = 46.2 - 18 = 28.2$ sehr angenähert gleich ist dem molekularen Lösungsvolumen der Salpetersäure. Ich glaube nicht, daß man aus diesen Erscheinungen auf die Gleichheit der atomaren Lösungsvolumina von P und Sb, sowie P und N in den betreffenden Verbindungen schließen darf.

Die salpetrige Säure hat ein um ca. 5 Einheiten kleineres Volumen als die Salpetersäure, wie sich aus einem Vergleich der Werte für Natriumnitrit und Natriumnitrat ergibt.

Stickstoff und Vanadin. Das schwerlösliche Ammoniummetavanadinat wurde aus der Fabrik von MERCK bezogen und durch Umkrystallisieren gereinigt. Das Kalium- und Natriummetavanadinat erhielt ich aus Vanadinsäure und den betreffenden Hydraten; ersteres Salz durch Kochen mit Essigsäure, letzteres durch Ausfällen mit Alkohol. Die Werte für die Nitrats vergl. meine frühere Abhandlung.¹

KVO ₃ TRAUBE <i>m</i> = 138.4 <i>t</i> = 20°			KNO ₃ KOHLEAUSCH <i>m</i> = 101.18 <i>t</i> = 18.4°			NaVO ₃ TRAUBE <i>m</i> = 122.36 <i>t</i> = 20°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
2.553	1.01689	39.1	5	1.0305	38.7	3.150	1.02324	27.7
3.525	1.02421	39.2	10	1.0632	39.8	5.207	1.04030	27.5
5.506	1.03937	39.0	15	1.0970	40.8	8.423	1.06761	28.1
6.674	1.04797	40.1				11.669	1.09619	28.8

¹ Diese Zeitschr. (1892) 3, 1.

NaNO ₃ Kohlrausch $m = 85.1 \quad t = 18/4^{\circ}$			NH ₄ VO ₃ Traube $m = 117.4 \quad t = 15^{\circ}$			NH ₄ NO ₃ Kohlrausch $m = 80.11 \quad t = 15/4^{\circ}$		
p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
5	1.0327	29.0	0.674	1.00322	47.0	5	1.0201	47.2
10	1.0681	29.8	0.761	1.00377	46.6	10	1.0419	47.3
			1.104	1.00592	46.1			

Das atomare Lösungsvolumen von Stickstoff und Vanadin ist demnach gleich groß (vergl. Kurventafel No. 8).

Es ist dieses gewiß ein höchst auffallendes Ergebnis. Man war immer geneigt, Phosphor neben Vanadin zu stellen, und hätte sicherlich eher für diese beiden Elemente Gleichheit der Volumenwerte erwarten sollen; es scheint aber fast, als ob Stickstoff und Vanadin größere Verwandtschaft zu einander haben.

Leider war ich bisher nicht in der Lage, Versuche mit geeigneten Verbindungen des Niobs und Tantals vorzunehmen.

Das Bor. — Spezifische Gewichtsbestimmungen wurden ausgeführt mit Lösungen des Natriummetaborats, in der Absicht, einen Vergleich mit dem betreffenden Aluminat anzustellen. Vorläufig gelang es mir jedoch nicht, das Natriumaluminat genügend rein zu erhalten.

Die Lösungen des Natriummetaborats zeigten die Erscheinungen der Übersättigung. Die Werte des Natriumtetraborats und der Borsäure vergl. meine frühere Abhandlung.¹

NaBO ₂ Traube $m = 66.0 \quad t = 20^{\circ}$		
p	s	v_m
3.326	1.03391	-2.4
3.829	1.04064	-4.3
6.362	1.06918	-2.8
9.704	1.10433	+0.6
12.378	1.13717	+0.9

Die Elemente: Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Titan, Zirkonium.

Kohlenstoff, Silicium; Zinn. Bei den nahen Beziehungen von Kohlenstoff und Silicium mußte ein Vergleich von Verbindungen dieser Elemente ganz besonders interessieren.

Verglichen wurden Kalium- und Natriumkarbonat² mit Kalium-

¹ Diese Zeitschr. (1892) 3, 8 und 12.

² Diese Zeitschr. (1892) 3, 5 und 8.

und Natriummetasilikat. Beide Präparate stammten aus der Fabrik von MERCK. Das Natriumsalz enthielt 49% SiO_2 theor. 49.3; das Kaliumsalz 37% theor. 39%. Die 2% fehlende Kieselsäure waren durch ebensoviel Kohlensäure ersetzt, was auf das Ergebnis einen sehr minimalen Einfluss ausübt. Die Gehaltsbestimmung der Lösungen der gleichfalls untersuchten Alkalistannate wurde durch nachheriges Eindampfen und Erwärmen bewirkt, wobei eine teilweise Zersetzung stattfand. Die betreffenden Werte sind daher als roh zu bezeichnen.

Über die gleichfalls untersuchten Verbindungen Kohlenstoff- und Siliciumtetrachlorid, sowie über Zinndi- und -tetrachlorid vergl. S. 54.

K_2SiO_3				K_2CO_3						K_2SnO_3		
TRAUBE $m=154.66$ $t=20^\circ$				KOHLEAUSCH $m=138.28$ $t=15/4^\circ$			GERLACH $t=15/15^\circ$			TRAUBE $m=244.8$ $t=20^\circ$		
\sqrt{c}	p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
0.84	5.269	1.04659	19.1	5	1.0449	19.4	5	1.04572	17.4	22.73	1.212	54.9
1.16	9.633	1.08862	21.4				10	1.09278	20.9	36.53	1.379	60.0
1.44	14.193	1.13461	24.4				15	1.14179	23.8			
1.65	17.663	1.17067	25.7				20	1.19286	26.5			
2.14	27.544	1.28277	30.2	30	1.3002	31.6	30	1.30105	31.6			
				50	1.5428	40.9						

Na_2SiO_3				Na_2CO_3						Na_2SnO_3		
TRAUBE $m=122.52$ $t=20^\circ$				KOHLEAUSCH $m=106.12$ $t=18/4^\circ$			GERLACH $t=15/15^\circ$			TRAUBE $m=212.62$ $t=20^\circ$		
p	s	v_m		p	s	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
4.872	1.04992	-1.3		5	1.0511	-0.2	5	1.05255	+0.1	4.73	1.039	34.8
12.673	1.13822	+3.7		10	1.1044	+4.5	10	1.10571	4.7	10.78	1.095	37.9
19.025	1.21598	7.2					14	1.14950	7.5	19.63	1.183	43.5
26.724	1.31744	11.4										

Das atomare Lösungsvolumen von Kohlenstoff und Silicium ist demnach in den Karbonaten und Silikaten gleich groß (vergl. Kurventafel No. 9).

Es ist dies ein gewiß sehr bemerkenswertes Ergebnis. Die Atomgewichtsdifferenz Si—C ist dieselbe wie Cl—Fl, S—O, P—N, Al—B, Na—Li.

Während in den ersteren drei Fällen die Differenz der atomaren Lösungsvolumina = 16 war, ist diese Differenz für Si—C und Na—Li = 0. Die Differenz Al—B ist noch unbekannt.

Das Zinn hat in den Stannaten ein weit größeres atomares Lösungsvolumen, als Kohlenstoff und Silicium. — Die Differenz beträgt anscheinend ca. 35 Einheiten.

Silicium, Titan, Zirkonium. — Untersucht wurden das Kaliumtitanfluorid und Kaliumzirkonfluorid, sowie wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumsiliciumfluorides das Natriumsiliciumfluorid. Der Wert des Kaliumsiliciumfluorides wurde aus dem des Natriumsalzes berechnet. Die Salze wurden sehr schön krystallisiert von MERCK bezogen und nochmals umkrystallisiert.¹

Na_2SiF_6 TRAUBE $m = 188.46 \quad t = 20^\circ$			K_2SiF_6 berechnet		K_2TiF_6 TRAUBE $m = 240.31 \quad t = 20^\circ$			K_2ZrF_6 TRAUBE $m = 282.9 \quad t = 20^\circ$		
p	s	v_m	p	v_m	p	s	v_m	p	s	v_m
0.706	1.00338	53.0	0.7	72.6	1.294	1.00681	82.6	0.652	1.00271	90.3
0.709	1.00337	52.1			1.317	1.00708	80.5	1.585	1.00922	89.2
								1.899	1.01151	87.8

Die atomaren Lösungsvolumina wachsen demnach von Silicium zu Titan zu Zirkonium im Mittel um 8.9 bzw. 7.6 Einheiten. Diese Unterschiede sind sicherlich noch nicht genau, doch scheint es, daß bei diesen Elementen ein nicht sehr abweichendes Volumverhältnis anzunehmen ist, wie für das mono-Chlor—mono-Brom—mono-Jod, Schwefel—Selen—Tellur, und wahrscheinlich auch Phosphor—Arsen—Antimon.

Das molekulare Lösungsvolumen von Verbindungen elektronegativer Elemente.

Die Differenz der molekularen Lösungsvolumina von KBr—KCl, NaBr—NaCl etc. ist = 7.5, von CaBr_2 — CaCl_2 , SrBr_2 — SrCl_2 etc. war = im Mittel 2.7.5, von AlBr_3 — AlCl_3 = ca. 3.7.5.

Als ich hiernach die molekularen Lösungsvolumina von PBr_3 — PCl_3 in Benzollösung feststellte, erwartete ich die gleiche Differenz 3.7.5 auch hier zu finden, denn wie sich auf Seite 59 weiter unten ergibt, konnte der Umstand, daß die Feststellung des spezifischen Gewichtes für ein anderes Lösungsmittel erfolgte, an den Gesetzmäßigkeiten nichts ändern.

Die Differenz von PBr_3 — PCl_3 wurde aber nahezu = 0 gefunden. Diese auffallende Thatsache, im Verein mit anderen analogen Beobachtungen führt mich zu der Vermutung, daß einem elektronegativen Element in Verbindung mit anderen elektronegativen Elementen ein anderes atomares Lösungsvolumen zukommt als in Verbindung mit elektropositiven Elementen. Die folgenden Beobachtungen mögen zeigen, wie weit

¹ Die Werte der Kieselfluorwasserstoffsäure vergl. *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 12.

diese Vermutung bestätigt wurde. Die von mir untersuchten Präparate stammten aus den Fabriken von KAHLBAUM und MERCK. Eine — minimale — Zersetzung des Phosphortrijodids, Antimontrichlorids und Siliciumtetrachlorids war nicht zu verhindern. Das für die Phosphor-, Arsen- und Antimonpräparate benutzte Benzol hatte das spez. Gewicht = 0.88235 bei 20/4°, das Benzol kryst. für Kohlenstoff und Siliciumtetrachlorid = 0.87898 bei 20/4°.

SO ₂ in Wasser			SeO ₂ in Wasser		
SCOTT ¹ <i>m</i> = 64.06 <i>t</i> = 15/4°			GILES und SHEARER ² <i>t</i> = ?		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
5	1.0275	28.7	1	1.0051	31.5
7.5	1.0401	30.5	5	1.0252	32.6
10	1.0520	31.8	10	1.0504	33.3
			13	1.0656	33.7

TRAUBE <i>m</i> = 111.1 <i>t</i> = 15°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
4.675	1.03798	22.2
7.581	1.06379	22.2
10.446	1.08974	22.7
15.435	1.13855	23.0

PCl ₃ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 137.39 <i>t</i> = 20°			PBr ₃ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 270.9 <i>t</i> = 20°			PJ ₃ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 411.6 <i>t</i> = 20°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
3.107	0.89519	83.9	1.975	0.89509	85.9	4.135	0.91200	99.8
5.867	0.90629	85.6	6.738	0.92697	87.8	5.696	0.92402	97.2
10.683	0.92583	88.2	14.681	0.98295	93.0			
28.141	1.00599	87.7	28.240	1.09698	94.2			
40.342	1.07442	86.8						

PCl ₅ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 218.3 <i>t</i> = 20°			POCl ₃ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 153.39 <i>t</i> = 20°			AsCl ₃ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 181.36 <i>t</i> = 20°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
2.946	0.89538	125.3	2.236	0.89213	88.7	5.948	0.91721	74.3
3.232	0.89660	125.9	5.799	0.90718	91.8	6.844	0.92161	77.7
			9.455	0.92411	90.8			
			28.961	1.02167	92.0			
			31.638	1.03678	92.0			

SbCl ₃ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 226.56 <i>t</i> = 20°			CCl ₄ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 153.81 <i>t</i> = 20°			SiCl ₄ in Benzol TRAUBE <i>m</i> = 170.21 <i>t</i> = 20°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
7.333	0.93209	69.9	3.935	0.89500	95.3	6.217	0.90044	119.4
10.134	0.95059	74.9	12.129	0.93051	95.1	10.169	0.91251	123.7
13.160	0.97548	70.5	20.695	0.96916	96.2	17.786	0.93474	128.7
			39.290	1.06704	96.5			

¹ SCOTT, *Dammers Handb. anorg. Chem.* 1, 622.

² GILES und SHEARER, vergl. GERLACHS Samml. spez. Gew. *Zeitschr. anal. Chem.* (1888) 27, 271.

SnCl ₄ in Wasser GERLACH ¹ <i>m</i> = 259.91 <i>t</i> = 15/15°				SnCl ₂ in Wasser GERLACH ¹ <i>m</i> = 189.0 <i>t</i> = 15/15°			
<i>pcv</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>		<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
1.29	10	1.082	62.9		4.198	1.0331	44.8
1.90	20	1.174	67.3	9.5	8.397	1.0684	44.9
2.43	30	1.279	70.9	14.2	16.794	1.1442	47.2
2.94	40	1.404	72.9	18.1	25.190	1.2300	48.8
3.45	50	1.556	74.2	21.7	33.587	1.3298	49.5
4.01	60	1.743	75.2	25.3	41.984	1.4451	50.4
4.61	70	1.973	76.8	29.0	50.381	1.5823	51.0
				32.9	58.778	1.7452	51.8
				37.2	67.175	1.9455	52.4

Die wesentlichsten Folgerungen lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Das atomare Lösungsvolumen des Selens ist in der selenigen Säure um 8—10 Einheiten geringer als dasjenige des Schwefels in der schwefligen Säure.

2. Die drei Bromatome haben im Phosphortribromid ein um höchstens 2—3 Einheiten größeres atomares Lösungsvolumen als die drei Chloratome im Phosphortrichlorid. Auch das atomare Lösungsvolumen der drei Jodatome im Phosphortrijodid ist nur um wenige Einheiten größer.

3. In der Reihe Phosphor, Arsen, Antimon erfolgt beim Vergleich der molekularen Lösungsvolumina der drei Trichloride eine Abnahme des atomaren Lösungsvolumens mit wachsendem Atomgewicht. Dieselbe beträgt für As—P = ca. 10 Einheiten.

4. In den Tetrachloriden ist das atomare Lösungsvolumen des Siliciums wesentlich größer als dasjenige des Kohlenstoffes; dasjenige des Zinns ist am geringsten.

Dem gegenüber hatten wir im vorhergehenden feststellen können:

1. Eine Zunahme des atomaren Lösungsvolumens von Schwefel zu Selen beim Vergleich der Selenite—Sulfite, Selenate—Sulfate.

2. Eine erhebliche Zunahme desselben von Chlor zu Brom zu Jod beim Vergleich der Metallhalogene.

3. Eine Zunahme desselben vom Phosphor zu Arsen zu Antimon beim Vergleich der Salze und Säuren.

4. Die Gleichheit der atomaren Lösungsvolumina von Kohlenstoff und Silicium, sowie eine Zunahme für Zinn beim Vergleich der Salze.

Mehr und mehr bricht sich wieder die Überzeugung Bahn, daß

¹ GERLACH, *Zeitschr. anal. Chem.* (1869) 8, 253.

elektrische und chemische Kräfte einander proportional sind, daß die Kräfte, welche zwei Wasserstoff- mit einem Sauerstoffatome zusammenhalten, elektrochemischer Natur sind. Ob aber daneben nicht noch andere Kräfte in Betracht kommen, ob die Kraft, mit welcher zwei Wasserstoffatome sich verbinden, oder zwei Metalle, oder endlich Elemente wie Sauerstoff und Schwefel, Phosphor und Chlor, auch als eine elektrochemische aufzufassen ist, wird man nicht so unbedingt bejahen können, zumal derartige Verbindungen ein in chemischer Hinsicht mehrfach abweichendes Verhalten zeigen (z. B. Valenz, Löslichkeit).

Bei keiner physikalischen Eigenschaft hat sich aber der Gegensatz beider Klassen von Verbindungen in solch charakteristischer Weise gezeigt, wie hier bei dem atomaren Lösungsvolumen. Weitere Versuche müssen ergeben, ob es sich um eine strengere Scheidung beider Verbindungsklassen handelt, wobei namentlich das Verhalten zweier Elemente zu prüfen ist, welche an den entgegengesetzten Seiten einer natürlichen Familie stehen. Die Frage würde sein, ob etwa für Wismutchlorür und -bromür ähnliches gilt, wie für die entsprechenden Halogene des Phosphors. Das Verhalten des Zinns in den Stannaten und im -tetrachloride giebt nach dieser Richtung zu denken. Endlich gilt es, diese Betrachtungen auf andere Eigenschaften auszudehnen, für den Brechungsindex insbesondere dürfte ganz ähnliches gelten.

Einfluß der Temperatur auf das molekulare Lösungsvolumen.

Es war vor allem die Frage von Bedeutung, ob die hier aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten innerhalb weiterer Temperaturen ihre Gültigkeit behielten, und in welcher besonderen Weise die Temperatur ihren Einfluß auf die molekularen Lösungsvolumina geltend machte. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl der von GERLACH in seinem Werke¹ veröffentlichten spezifischen Gewichte und Ausdehnungskoeffizienten von mir verrechnet.

Außerdem wurden beigelegt eine Anzahl Werte für Kupferchlorid und Chlorcalcium aus einer Arbeit von CHARPY,² sowie einige Werte von PERKIN.³ s sind die teilweise von mir berechneten spezifischen Gewichte, t die Temperaturen, p der Prozentgehalt in Gewichtsprozenten, v_m die molekularen Lösungsvolumina und Δv_m deren Differenzen.

¹ GERLACH, *Spezifisches Gewicht der Salzlösungen* (Freiberg 1859).

² CHARPY, *Ann. chim. phys.* (1893) [6] 29, 1—68.

³ PERKIN, *Journ. chem. Soc. Trans.* (1889), N. F., 55, 640.

<i>t</i>	NaCl		LiCl		KCl		NaCl—LiCl		KCl—NaCl	
	GERLACH		GERLACH		GERLACH		$p = 10\%$		$p = 10\%$	
	$p = 5\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 20\%$	$p = 10\%$	$p = 20\%$	$p = 10\%$	$p = 20\%$	$p = 10\%$	$p = 20\%$
<i>t</i>	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m
0	1.03877	15.7	1.07764	16.7	1.15717	19.0	1.0602	18.6	1.06926	26.8
10	1.03737	17.1	1.07496	18.1	1.15326	19.8	1.0598	18.8	1.06723	28.0
20	1.03495	18.1	1.07175	18.9	1.14879	20.5	1.0567	19.4	1.06427	29.0
30	1.03166	18.8	1.06824	19.3	1.14390	20.9	1.0538	19.5	1.06067	29.6
40	1.02788	19.2	1.06407	19.7	1.13861	21.3	1.0504	19.5	1.05659	30.0
50	1.02342	19.4	1.05921	20.0	1.13352	21.5	1.0464	19.5	1.05186	30.3
60	1.01830	19.4	1.05373	20.3	1.12752	21.7	1.0419	19.3	1.04655	30.7
70	1.01235	20.1	1.04779	20.4	1.12162	21.7	1.0371	19.0	1.04100	30.6
80	1.00632	20.0	1.04181	20.3	1.11578	21.6	1.0321	18.6	1.03536	30.3
90	0.99997	19.9	1.03569	20.1	1.10999	21.1	1.0268	18.2	1.02943	30.0
100	0.99385	18.7	1.02947	19.4	1.10406	21.0	1.0204	17.8	1.02342	29.1

<i>t</i>	K_2CO_3		Na_2CO_3		K_2CO_3 — Na_2CO_3		K_2SO_4		Na_2SO_4		K_2SO_4 — Na_2SO_4		$MgSO_4$	
	GERLACH		GERLACH		$p = 10\%$		GERLACH		GERLACH		$p = 9\%$ (interpol.)		GERLACH	
	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 9\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 10\%$	$p = 9\%$	$p = 20\%$	$p = 120.44$	$p = 20\%$
<i>t</i>	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m	Δv_m	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m	$s/15$	Δv_m	s	v_m	s
0	1.09693	17.1	1.11074	+1.1	16.0	1.07778	35.9	1.09652	18.9	1.09652	18.9	1.22695	9.4	1.22695
10	1.09441	19.8	1.10750	3.7	16.1	1.07617	38.3	1.09422	18.6	1.09422	18.6	1.22382	10.6	1.22382
20	1.09115	21.8	1.10390	5.4	16.4	1.07359	40.1	1.09107	18.3	1.09107	18.3	1.22036	11.2	1.22036
30	1.08736	23.0	1.09964	6.7	16.3	1.07008	41.4	1.08728	18.3	1.08728	18.3	1.21649	11.6	1.21649
40	1.08307	23.7	1.09497	7.6	16.1	1.06606	42.3	1.08298	18.3	1.08298	18.3	1.21222	11.6	1.21222
50	1.07828	24.1	1.08982	8.1	16.0	1.06133	42.8	1.07787	18.0	1.07787	18.0	1.20762	11.5	1.20762
60	1.07269	24.7	1.08407	8.5	16.2	1.05582	43.7	1.07208	18.0	1.07208	18.0			
70	1.06685	24.7	1.07797	8.6	16.1	1.05006	43.8	1.06603	17.5	1.06603	17.5			
80	1.06066	24.4	1.07173	8.4	16.0	1.04406	43.2	1.05975	16.8	1.05975	16.8			
90	1.05444	23.6	1.06536	7.8	15.8	1.03803	42.0	1.05333	16.5	1.05333	16.5			
100	1.04819	22.1	1.05906	6.5	15.6	1.03187	40.0	1.04709		1.04709				

BaCl ₂		CaCl ₂		BaCl ₂ - CaCl ₂		CaCl ₂		CuCl ₂								
GERLACH		GERLACH				CHARPY		CHARPY								
$m = 207.91$ $p = 10^\circ$		$m = 110.91$ $p = 10^\circ$		10°		$m = 110.91$ $p = 6.555$		$p = 8.073^\circ$		$p = 15.582^\circ$		$p = 20.670^\circ$		$p = 30.925^\circ$		
t	$s/15$	v_m	$s/15$	v_m	Δv_m	t	$s/0$	v_m	$s/0$	v_m	$s/0$	v_m	$s/0$	v_m	$s/0$	v_m
0	1.09814	23.7	1.09010	20.9	2.8	0	1.0580	18.1	0	1.0796	11.7	1.1494	14.6	1.2204	17.0	1.3529
10	1.09634	26.4	1.08825	21.6	4.6	12.5	1.0565	19.8	7	1.0785	13.3	1.1469	16.4	1.2170	18.5	1.3488
20	1.09355	28.6	1.08543	22.8	5.8	53.4	1.0552	+1.1	30.5	1.0766	9.5	1.1434	15.5	1.2116	18.7	1.3409
30	1.08997	30.0	1.08199	23.5	6.5				49.2	1.0735	2.9	1.1394	12.6	1.2066	17.1	1.3340
40	1.08598	30.5	1.07803	23.8	6.7				65	1.0734	-9.3	1.1392	+6.5	1.2061	13.3	1.3321
50	1.08128	30.9	1.07346	23.9	7.0											
60	1.07577	31.5	1.06820	24.1	7.4											
70	1.06990	31.5	1.06258	24.0	7.5	t	$s/0$	v_m								
80	1.06389	30.7	1.05691	23.3	7.4	0	1.3083	27.2								
90	1.05774	29.3	1.05090	22.5	6.8	12.5	1.3023	28.4								
100	1.05156	26.8	1.04527	20.7	6.1	53.4	1.2962	26.5								

p	HCl				NH_3				NH_4J			
	PERKIN				PERKIN				PERKIN			
	$t = 4/4^\circ$	s	v_m	$t = 25/25^\circ$	$t = 4/4^\circ$	s	v_m	$t = 10/10^\circ$	$t = 15/15^\circ$	s	v_m	$t = 25/25^\circ$
15.63	—	—	19.8	1.0771	0.9989	23.2	0.8955	23.4	0.8926	23.6	30.5	55.0
25.6	—	—	20.2	1.1288	31.07	20.4	20.5	23.4	0.8926	23.6	1.2351	1.2334
30.86	—	—	20.3	1.1582	20.6	20.6	20.6	23.4	0.8926	23.6	1.2351	1.2334
36.5	1.1939	20.2	20.8	1.1866	21.0	21.0	21.0	23.4	0.8926	23.6	1.2351	1.2334
41.70	1.2154	20.9	21.4	1.2082	—	—	—	23.4	0.8926	23.6	1.2351	1.2334

Ich ziehe aus den veröffentlichten Zahlenwerten die nachfolgenden Schlüsse:

1. Für niedere Temperaturen findet mit wachsender Temperatur stets eine Zunahme des molekularen Lösungsvolumens statt.

2. Einer bestimmten mittleren oder höheren Temperatur entspricht ein Maximum des molekularen Lösungsvolumens; oberhalb derselben findet mit zunehmender Temperatur eine Abnahme des molekularen Lösungsvolumens statt.

3. Für die untersuchten Alkalisalze entspricht einer gleichen Temperaturzunahme auch eine gleiche oder annähernd gleiche Zunahme bez. Abnahme der molekularen Lösungsvolumina. Die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina Δv_m sind bei diesen Salzen für alle Temperaturen angenähert konstant. Die mit wachsender Temperatur jedenfalls zunehmende Ionisation der Elektrolyte hätte erwarten lassen, daß beim Steigen der Temperatur die Werte des molekularen Lösungsvolumens abnehmen. Aber wie ganz entsprechende Erscheinungen beim elektrolytischen Leitvermögen zeigen, muß wohl ein entgegengesetzter Einfluß (vielleicht die Anziehung des Wassers) vorhanden sein, welcher die Wirkung der Ionisation übertrifft. Die Konstanz der Differenzen bei den Alkalisalzen zeigt, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten hier für alle Temperaturen gelten, — ein nach mehrfacher Hinsicht bemerkenswertes Ergebnis.

Besonders hinweisen möchte ich auf die Differenzen BaCl_2 — CaCl_2 , sowie auf die Werte des Kupferchlorids. Vergleicht man mit der starken Veränderung, welche die Werte verdünnter Lösungen des Kupferchlorides bei höherer Temperatur erfahren, die geringen und regelmässigen Veränderungen bei den Alkalisalzen, so möchte man glauben, daß hier noch ein besonderer Faktor mit in Betracht zu ziehen ist.¹ Jedenfalls liegen die Verhältnisse bei den Salzen der alkalischen Erden und der übrigen 2wertigen verwandten Elemente nicht ganz so einfach, wie bei den Alkalielementen. Wenn man hier erst gelernt hat, den Einfluß der Temperatur und Ionisation genügend auszuschalten, werden sich vermutlich die Beziehungen der molekularen und atomaren Lösungsvolumina noch weit einfacher gestalten.

¹ Ich gedenke, diese Verhältnisse in kürzester Zeit näher zu studieren.

Einfluss des Lösungsmittels auf das molekulare Lösungsvolumen.

Es konnten nach dieser Richtung, soweit es sich um Lösungen von anorganischen Stoffen handelte, einige Bestimmungen von PERKIN,¹ BACH,² SCHRÖDER³ und namentlich von SCHÖNROCK⁴ verwertet werden.

NH ₃ PERKIN <i>m</i> = 17.06					NH ₄ J PERKIN <i>m</i> = 144.9				
Lösungsmittel:	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	Lösungsmittel:	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
Wasser	10/10°	31.07	0.8955	23.4	Wasser	15/15°	30.5	1.2351	54.5
Äthylalkohol	8/8°	14.48	0.7794	24.3	Äthylalkohol	15/15°	21.10	0.9421	52.9
<i>s</i> 15/15 = 0.7947					<i>s</i> 15/15 = 0.7947				

NH ₂ OH.HCl BACH <i>m</i> = 69.5 <i>t</i> = 20/20°				CaCl ₂ SCHÖNROCK <i>m</i> = 110.9 <i>t</i> = 16/4°			
Lösungsmittel:	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	Lösungsmittel:	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
Wasser	8.793	1.0388	40.0	Wasser	12.164	1.10489	23.6
"	17.510	1.0767	38.4	Alkohol	5.668	0.83636	15.8
Methylalkohol	8.938	0.8417	31.6	<i>s</i> 16/4 = 0.79433			
<i>s</i> 20/20 = 0.7936							

HgCl ₂ <i>m</i> = 271.27 Wasser								
SCHRÖDER <i>t</i> = 20°			TRAUBE <i>t</i> = 15°			SCHÖNROCK <i>t</i> = 16/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
2.42	1.01856	48.4	2.196	1.01768	46.5	4.222	1.03491	48.4
4.72	1.03856	48.6	4.452	1.03729	47.3	4.526	1.03806	45.8

HgCl ₂ in Äthylalkohol					
SCHRÖDER			SCHÖNROCK		
<i>s</i> /20	Alkohol = 0.81435	<i>t</i> = 20°	<i>s</i> 16/4	Alkohol = 0.79433	<i>t</i> = 16/4°
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
4.42	0.8463	48.6	11.880	0.88572	45.3
15.91	0.9425	48.5	22.549	0.99885	44.6
19.32	0.9753	48.3			

¹ PERKIN, *Journ. chem. Soc. Trans.* N. F. (1889) 55, 640.

² BACH, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 258.

³ SCHRÖDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1886) 19, 161 Ref.

⁴ SCHÖNROCK, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 11, 769.

HgCl ₂ in Pyridin			HgCl ₂ in Aceton		
<i>s</i> 16/4 Pyridin = 0.98169 SCHÖNROCK <i>t</i> = 16/4°			<i>s</i> 21.2/4 Aceton = 0.79472 SCHÖNROCK <i>t</i> = 21.2/4°		
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
6.567	1.03884	44.8	36.249	1.15854	45.6
17.531	1.15228	43.0			

HgJ ₂ in Äthylalkohol			Hg(CN) ₂			
<i>m</i> = 454.09 <i>s</i> 16/4 = 0.79433 SCHÖNROCK <i>t</i> = 16/4°			<i>m</i> = 252.3 <i>t</i> = 16/4° SCHÖNROCK			
<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>	Lösungsmittel:	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>v_m</i>
			Wasser	5.404	1.04246	57.8
			„	7.892	1.06376	57.7
			Äthylalkohol	5.865	0.83484	54.9
1.836	0.80718	76.0	<i>s</i> 16/4 = 0.79433	8.220	0.85273	53.0

Obwohl das hier vorliegende Zahlenmaterial noch etwas dürftig ist, und es sehr wünschenswert wäre, daß eine gröfsere Anzahl von Versuchen nach dieser Richtung — unter besonderer Berücksichtigung der Arbeit über Löslichkeit etc. von LOBBY DE BRUYN¹ — vorgenommen würde, so dürften doch schon die folgenden Folgerungen statthaft sein.

1. Die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina eines gelösten Elektrolyten in zwei Lösungsmitteln sind im allgemeinen um so gröfser, je gröfser der Unterschied der ionisierenden Kraft der beiden Lösungsmittel ist.

2. Es scheint, daß in Lösungsmitteln von gleicher ionisierender Kraft die molekularen Lösungsvolumina der gelösten Stoffe gleich grofs sind.

3. In wässriger Lösung haben die molekularen Lösungsvolumina die gröfsten Werte.

Bemerkenswert ist besonders das Ergebnis, daß trotz der geringeren ionisierenden Kraft der Alkohole die Werte v_m in Alkohol geringer sind als in Wasser, und zwar anscheinend um so geringer, je gröfser der Ionisationsunterschied des gelösten Stoffes ist. Auch hier sei an ähnliche Erscheinungen bei anderen Eigenschaften erinnert; trotzdem scheint mir eine nahe Beziehung zur Ionisation unverkennbar. Der Satz, daß bei gleichem Ionisationsgrade des gelösten Körpers für verschiedene Lösungsmittel auch die molekularen Lösungsvolumina gleich grofs sind, erscheint mir ziemlich

¹ LOBBY DE BRUYN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 10, 782.

wahrscheinlich. Zu dieser Ansicht führen auch meine Berechnungen in Bezug auf Auflösungen organischer Stoffe, über welche erst später berichtet wird.

Einfluss des Krystallwassers auf das molekulare Lösungsvolumen.

In meiner früheren Arbeit¹ habe ich mich auf den Standpunkt gestellt, daß die krystallwasserhaltigen Salze im allgemeinen in der Lösung ihr Krystallwasser beibehielten. Zu dieser Annahme wurde ich durch die folgenden Umstände veranlaßt:

1. Es hatte sich gezeigt, daß nur solchen Verbindungen abnorm niedrige Werte oder gar negative Werte des molekularen Lösungsvolumens zukamen, welche im festen Zustande mit Krystallwasser krystallisierten.

2. Die konzentriertesten Lösungen solcher Verbindungen, welche im festen Zustande krystallwasserfrei krystallisierten, führten meist zu einem Werte des molekularen Lösungsvolumens, welcher nur um wenige Einheiten geringer war als das Molekularvolumen der festen Verbindung. Der Wert für das feste Salz lag auf der Verlängerung der Kurve für die Lösung.

3. Ebenso berechnete sich für eine größere Anzahl krystallwasserhaltiger Salze das molekulare Lösungsvolumen in der konzentriertesten Lösung auf das krystallisierte Salz bezogen nahezu gleich dem Molekularvolumen des krystallisierten Salzes als solches. Die Differenzen vom molekularen Lösungsvolumen und Molekularvolumen waren dagegen sehr groß, sobald die entsprechenden Werte der wasserfreien Salze mit einander verglichen wurden. Folgende Werte für einige Sulfate sind nach dieser Richtung besonders charakteristisch.

Die molekularen Lösungsvolumina der konzentriertesten untersuchten Lösung sind verglichen mit den aus den Zahlen RETGERS u. a. berechneten Werten für die Molekularvolumina des wasserfreien und krystallisierten Salzes. p bezeichnet den Prozentgehalt an wasserfreiem bzw. krystallisiertem Salz.

MgSO ₄				ZnSO ₄				FeSO ₄			
wfr.		+ 7H ₂ O		wfr.		+ 7H ₂ O		wfr.		+ 7H ₂ O	
p	v_m	p	v_m	p	v_m	p	v_m	p	v_m	p	v_m
25	13.6	51.21	139.6	33.66	13.9	60	140.0	21.87	16.9	40	143.0
fest	45.4	fest	146.9	fest	46.3	fest	142.8	fest	50.9	fest	146.4

¹ Diese Zeitschr. (1892) 3, 14.

MnSO ₄				CuSO ₄			
wfr.		+ 5H ₂ O		+ 5H ₂ O			
<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>	<i>p</i>	<i>v_m</i>
30	18.4	47.87	108.4	19.17	12.5	30	102.6
fest	51.2	fest	114.6	fest	44.6	fest	109.2

Berücksichtigt man, daß die konzentrierteste untersuchte Lösung noch keineswegs der konzentriertesten Lösung, welche herstellbar ist, entspricht, so ist kaum zu zweifeln, daß die Werte v_m nahezu völlig zusammenfallen,¹ wenn der Krystallwassergehalt zu Grunde gelegt wird. Diese Thatsache scheint nur erklärlich, wenn angenommen wird:

entweder, daß dasselbe Hydrat in der Lösung vorhanden, wie im festen Zustande, und das gelöste Krystallwasser denselben Raum einnimmt wie das feste Krystallwasser.

oder, daß die Salze wasserfrei in der Lösung sind, aber das gelöste Molekül auf die gesamte Wassermenge eine kontrahierende Wirkung ausübt, welche gleich ist derjenigen, die es im festen Zustande auf das Krystallwasser ausübt.

In meiner früheren Abhandlung entschied ich mich für die erstere Annahme. Auf Grund des großen Zahlenmaterials, welches jetzt vorliegt, halte ich jedoch meine frühere Annahme für irrtümlich und gestehe gern, daß zum mindesten für die Mehrzahl der mit Krystallwassergehalt krystallisierenden Substanzen die Annahme, sie seien auch im Zustande der verdünnten Lösungen krystallwasserhaltig, nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

Das molekulare Lösungsvermögen ist eine durchaus additive Eigenschaft. Die Differenz $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - Ag_2SO_4$ ist dieselbe oder angenähert dieselbe, wie die aller anderen Kalium-, Natrium-, Lithium- und Silbersalze; die Differenz der molekularen Lösungsvolumina der Salze vieler Elemente, wie $Ag - Na$, $Sr - Ca$ etc., ist für die verschiedensten Verbindungen sehr angenähert dieselbe, und selbst bei denjenigen Elementen, bei denen jene Differenzen Δv_m noch relativ am meisten variieren, sind diese Unterschiede nicht so groß, daß dieselben zu Gunsten eines verschiedenen Krystallwassergehaltes gedeutet werden könnten.

¹ Dies folgt auch aus den zahlreichen Werten von FAVRE und VALSON, *Compt. rend.* (1874) 79, 968 und 1037.

So leiten sich beispielsweise aus verdünnteren Lösungen die folgenden Differenzen¹ ab:

	K— $\frac{1}{2}$ Ca	K— $\frac{1}{2}$ Sr	K— $\frac{1}{2}$ Ba	K— $\frac{1}{2}$ Cd	K— $\frac{1}{2}$ Mg	K— $\frac{1}{2}$ Zn	K— $\frac{1}{2}$ Cu	K—Na
Cl . .	17.7	17.9	15.4	15.4	19.2	18.7	20.5	9.6
Br . .	17.9	18.0	13.5	15.3	19.2	20.2	—	9.4
NO ₃ . .	19.5	19.3	14.3	16.4	20.5	22.1	23.4	9.3
ClO ₃ . .	17.5	18.1	17.0	16.8	20.0	21.3	22.4	10.3
SO ₄ . .	—	—	—	14.3	17.4	18.1	18.9	9.3

Es sind, wie man erkennt, gewifs Unterschiede vorhanden, die sich nicht auf experimentelle Fehler zurückführen lassen, aber selbst für die Sulfate, bei denen diese Abweichungen am gröfsten sind, erscheinen dieselben nicht so grofs, wie sie sein müfsten, um aus einem verschiedenen Krystallwassergehalt erklärt zu werden. Eher bin ich geneigt, dieselben auf den verschiedenen Ionisationsgrad dieser Verbindungen zurückzuführen.

Auch die regelmäfsigen Veränderungen der molekularen Lösungsvolumina bei Änderung der Temperatur (vergl. Seite 55, beispielsweise K₂SO₄ und Na₂SO₄) führen, wie mir scheint, mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, dafs die Mehrzahl der Salze krystallwasserfrei in der Lösung enthalten sind.² Die Additivität der Werte des molekularen Lösungsvolumens führt zu dem Satze:

Bei gleichem Ionisationsgrade einer gelösten Verbindung ist der Einflufs, welchen ein bestimmtes Ion auf den Wert des molekularen Lösungsvolumens ausübt, gleich und unabhängig (oder nahezu unabhängig) von dem anderen Ion, welches mit ihm in der Lösung vorhanden ist.

Beziehungen des molekularen bzw. atomaren Lösungsvolumens zum Molekularvolumen bzw. Atomvolumen.

Die Frage: in welcher Beziehung stehen molekulares und atomares Lösungsvolumen zum Molekularvolumen bzw. Atomvolumen (vergl. Seite 12), darf als die wichtigste der Abhandlung bezeichnet werden. Diese Frage ist mit hinreichender Sicherheit zu entscheiden. Man hat nur die Molekularvolumina der festen Verbindungen, wie dieselben sich aus den spezifischen

¹ Vergl. auch die Differenzen Br—Cl, J—Br auf S. 41.

² Sehr wünschenswert wären nach dieser Richtung Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln.

Gewichtsbestimmungen berechnen, mit den molekularen Lösungsräumen zu vergleichen.

Dies soll im folgenden geschehen. In erster Linie wurden die wohl zuverlässigsten spezifischen Gewichte von RETGERS¹ verwertet; die übrigen Werte siehe in meiner früheren Arbeit.²

Auf die bezüglichen Ausführungen von HORSTMANN und ARZRUNI in der neuen Ausgabe von LANDOLT-GRAHAM-OTTOS Lehrbuch² sei besonders verwiesen.

Die Werte von RETGERS sind mit einem *R* bezeichnet.

Solids

K—Na	v_m	d	NO ₃ —Cl	v_m	d	Br—Cl	v_m	d
KCl <i>R</i>	37.5	10.5	KNO ₃ <i>R</i>	48.0		KBr	44.2	
NaCl <i>R</i>	27.0		KCl <i>R</i>	37.5	10.5	KCl <i>R</i>	37.5	6.7
KBr	44.2	10.1	NaNO ₃ <i>R</i>	37.6		NaBr	34.1	
NaBr	34.1		NaCl <i>R</i>	27.0	10.6	NaCl <i>R</i>	27.0	7.1
KJ	54.0	11.7	NH ₄ NO ₃ <i>R</i>	46.4		LiBr	28.1	
NaJ	42.3		NH ₄ Cl	35.2	11.2	LiCl	20.9	7.2
KNO ₃ <i>R</i>	48.0	10.4	LiNO ₃	29.0		NH ₄ Br	41.0	
NaNO ₃ <i>R</i>	37.6		LiCl	20.9	8.1	NH ₄ Cl	35.2	5.8
KClO ₃ <i>R</i>	52.3							
NaClO ₃ <i>R</i>	42.8	9.5						
Ag—Na			ClO ₃ —NO ₃			J—Br		
AgCl	25.9	—1.1	KClO ₃ <i>R</i>	52.3		KJ	54.0	9.8
NaCl <i>R</i>	27.0		KNO ₃ <i>R</i>	48.0	4.3	KBr	44.2	
AgBr	31.8	—2.3	NaClO ₃ <i>R</i>	42.8		NaJ	43.5	9.4
NaBr	34.1		NaNO ₃ <i>R</i>	37.6	5.2	NaBr	34.1	
AgJ	42.0	—0.3	AgClO ₃ <i>R</i>	43.5		LiJ	38.4	10.3
NaJ	42.3		AgNO ₃ <i>R</i>	39.1	4.4	LiBr	28.1	
AgNO ₃ <i>R</i>	39.1	+1.5						
NaNO ₃ <i>R</i>	37.6		JO ₃ —BrO ₃ —ClO ₃			CrO ₄ —SO ₄		
AgClO ₃ <i>R</i>	43.5	+0.7	KClO ₃ <i>R</i>	52.3		K ₂ CrO ₄	71.6	6.2
NaClO ₃ <i>R</i>	42.8		KBrO ₃	51.1	—1.2	K ₂ SO ₄ <i>R</i>	65.4	
K—Ti			KJO ₃	55.0	3.9	Na ₂ CrO ₄	59.6	6.8
KNO ₃ <i>R</i>	48.0	—0.4	NaClO ₃ <i>R</i>	42.8		Na ₂ SO ₄ <i>R</i>	52.8	
TiNO ₃ <i>R</i>	48.4		NaBrO ₃	45.2	2.4	(NH ₄) ₂ CrO ₄	79.4	4.5
Rb—NH ₄ ¹			NaJO ₃	46.3	1.1	(NH ₄) ₂ SO ₄ <i>R</i>	74.9	
Rb ₂ SO ₄	73.3	—0.6				SeO ₄ —SO ₄ ³		
(NH ₄) ₂ SO ₄	74.6		Cl—Fl			K ₂ SeO ₄	71.9	6.5
Rb ₂ SeO ₄	80.0	—0.7	KCl <i>R</i>	37.5	14.1	K ₂ SO ₄	65.4	
(NH ₄) ₂ SeO ₄	81.5		KFl	23.4		(NH ₄) ₂ SeO ₄	81.5	6.6
			NaCl	27.0	11.8	(NH ₄) ₂ SO ₄ <i>R</i>	74.9	
			NaFl	15.2		PbMoO ₄	55.9	+0.5
						PbWO ₄	55.4	

¹ RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 3, 293 u. 309; (1889) 4, 197—202 u. 595; (1890) 5, 438 u. 444 u. (1890) 6, 230 u. 236.

² TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 1; vergl. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen spez. Gew. anorg. Verb.*; OSTWALD, *Lehrb. allg. Chem.* (1891) 1, 838 u. f. u. 952, sowie namentlich GRAHAM-OTTO, 1, 120 u. f., sowie 353 u. f., 457 u. f.

³ Vergl. GRAHAM-OTTO (1893) 1, 126.

	Cl ₂	(NO ₃) ₂	(CHO ₂) ₂	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Al ₂ O ₄	SO ₄	CO ₃
Ca	50.0	69.5	64.5	—	—	45.8	36.8
Sr	52.0	71.4	66.6	97.9	—	46.9	40.0
Pb	47.9	73.1	65.0	99.9	—	47.8	41.0
Ba	54.0	80.5	70.7	103.3	—	52.0	45.0
Mg	43.6	—	—	99.9	41.2	45.4	27.6
Zn	49.5	—	65.5	99.5	40.0	46.3	28.1
Cu	43.9	—	—	94.0	—	44.6	—
Ni	50.8	—	—	98.5	—	44.6	—
Co	44.2	—	—	—	—	43.9	—
Fe	50.1	—	—	—	—	50.9	30.5
Mn	50.8	—	65.8	99.1	—	51.2	32.0

Wenngleich obige Zusammenstellung noch erheblich vergrößert werden könnte,¹ so genügen die veröffentlichten Zahlen schon, um zu zeigen, daß in sehr vielen Fällen die Differenzen der Molekularvolumina gleich oder sehr angenähert gleich sind den entsprechenden Differenzen der molekularen Lösungsvolumina.

Dies ist der Fall für K—Na, Rb—NH₄, Na—Ag, Mg—Zn, Fe—Mn, einigermaßen auch für Ca, Sr, Pb. Die Werte für Ba sind auch hier um mehrere Einheiten höher wie die der eben genannten Metalle.

Auch die Differenzen der Säureionen sind vielfach angenähert gleich groß; vergleiche namentlich NO₃—Cl; J—Br, Br—Cl, JO₃—BrO₃—ClO₃, CrO₄—SO₄ und SeO₄—SO₄.

Diese Regelmäßigkeiten in den Differenzen der Molekularvolumina sind nun aber keineswegs für die auf einander bezogenen Ionen allgemein vorhanden. So berechnet sich die Differenz der Atomvolumina K—Na aus den Werten der Sulfate und Chromate = 6.3 bzw. 6; Na—Ag aus den Sulfaten = 7.5, die Differenzen NH₄—K sind für verschiedene Salze = 8.3; —2.3, —3.2; 5.3; —1.6; 9.1 und 7.8, für Na—Li = 6.1; 6.0; 3.9; 8.6; 1.5; —5.2 und 3.9. Hier sind also diese Differenzen völlig unregelmäßig.

Daß aber das, was für verdünnte Lösungen als Gesetzmäßigkeit angesehen werden kann, bei den festen Verbindungen nur als mehr oder weniger deutliche Regelmäßigkeit auftritt, kann uns aus folgenden Gründen nicht wundern:

1. Die spez. Gewichte der festen Verbindungen sind meist noch höchst ungenau bestimmt. Vergl. hierüber die zitierten Abhandlungen von RETGERS; es wäre wünschenswert, daß nach der

¹ Es sei auf die obige Litteratur verwiesen.

von jenem Autor verbesserten Schwebemethode eine größere Anzahl von Bestimmungen wiederholt würden.

2. Es ist zu bedenken, daß das spez. Gewicht ein und derselben festen Substanz oft innerhalb weiterer Grenzen variiert.

3. Die spez. Gewichte fester Stoffe sind voraussichtlich nur bei den Schmelzpunkten vergleichbar.

4. Die Aggregation der festen Moleküle zu größeren Komplexen, welche nach Arbeiten, wie diejenigen von RAMSAY und SHIELDS,¹ und GUYE,² selbst für den flüssigen Zustand in vielen Fällen anzunehmen ist, hat zweifellos einen erheblicheren Einfluss auf das Molekularvolumen.

5. Der Krystallwassergehalt vieler Verbindungen verändert in ungleicher Weise deren spez. Gewicht.

Aus diesen Gründen glaube ich nicht zu weit zu gehen, wenn ich aus der Übereinstimmung zahlreicher Differenzen der Molekular- bzw. Atomvolumina mit den entsprechenden Differenzen der molekularen bzw. atomaren Lösungsvolumina den Schluss ziehe:

Werden verwandte Elemente aufeinander bezogen, so sind die Unterschiede der atomaren und molekularen Lösungsvolumina gleich den Unterschieden der Molekular- und Atomvolumina.

Alle im ersten Teile unserer Abhandlung gefundenen einfachen Gesetzmäßigkeiten gelten demnach auch für die aus den Verbindungen berechneten Atomvolumina der Elemente.

In welchem Verhältnisse stehen nun aber die Unterschiede der atomaren Lösungsvolumina zu den Unterschieden der Atomvolumina, wenn nicht verwandte Ionen aufeinander bezogen werden?

Auch hier fallen häufiger die beiden Differenzen zusammen, so beispielsweise für $\text{NO}_3\text{—Cl}$; aber mindestens ebenso häufig zeigt sich eine erhebliche Verschiedenheit jener Differenzen. Vergl. die folgenden Differenzen:

Δv_m ist die Differenz der molekularen Lösungsvolumina für verdünnte Lösungen;

dv_m die Differenz der Molekularvolumina der festen Substanzen.

¹ RAMSAY und SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 433.

² PH. GUYE, *Arch. sc. phys. nat. Genève* (1894) 31, 38 u. 165.

K- $\frac{1}{2}$ Mg <i>solid</i>			K- $\frac{1}{2}$ Ca		Cl- $\frac{1}{2}$ CO ₃			Cl- $\frac{1}{2}$ SO ₄			
	Δv_m	dv_m		Δv_m	dv_m		Δv_m	dv_m		Δv_m	dv_m
Fl	—	10.8	—	—	11.2	K	18.2	7.2	9.3	—	+4.8
Cl	19.2	15.7	17.7	12.5	—	Na	18.0	5.6	9.1	—	+0.6
Br	19.2	—	17.9	14.1	—	Li	—	3.4	9.5	—	-4.0
NO ₃	20.5	—	19.5	13.3	—	NH ₄	—	—	8.8	—	-2.2
ClO ₃	20.0	—	17.5	—	—	Mg	—	8.0	7.7	—	-0.9
CO ₃	—	16.4	—	11.8	—	Zn	—	10.7	9.2	—	+1.6
SO ₄	17.4	10.0	—	9.8	—	Cd	—	4.0	7.9	—	+2.2

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für die Differenzen K- $\frac{1}{2}$ Sr, K- $\frac{1}{2}$ Ba, K- $\frac{1}{2}$ Cd, Cl- $\frac{1}{2}$ OH, Cl- $\frac{1}{2}$ SH etc. etc.

Die Differenzen der Molekularvolumina sind ungleich und kleiner als die ziemlich gleichmäßigen Differenzen der molekularen Lösungsvolumina. Die Abweichungen bei den Sulfaten sind voraussichtlich eher auf die Verschiedenheit des Ionisationsgrades als auf einen abweichenden Krystallwassergehalt zurückzuführen. Immerhin scheint es, daß meist gerade beim Vergleich solcher Ionen die Differenzen dv_m geringer sind als die Differenzen Δv_m , von denen das eine im festen Aggregatzustande krystallwasserhaltige Verbindungen bildet. Die Hydratbildung im festen Zustande scheint demnach hier mit der Ungleichheit der Differenzen im Zusammenhang zu stehen.

• Während demnach bei verwandten Ionen häufig die Unterschiede Δv_m und dv_m einander gleich sind, ist dies für obige Ionen, trotz ihrer Additivität im gelösten Zustande, nicht der Fall.

Nun haben gerade solche Verbindungen, in denen ein CO₃-, SO₄-, OH-Ion etc. enthalten ist, besonders kleine, teils sogar negative molekulare Lösungsvolumina. Das molekulare Lösungsvolumen ist demnach bei den Sulfaten, Karbonaten etc. keinesfalls gleich dem Molekularvolumen. Es muß vielmehr bei diesen Verbindungen eine für jedes Ion gleich große oder nahezu gleich große Kontraktion des Wassers angenommen werden. Vergl. S. 2.

Da nun für die hierher gehörenden verwandten Ionen SeO₄-SO₄, SH-OH, Zn-Mg etc. die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina nahezu gleich sind den Differenzen der Molekularvolumina, so folgt, daß diese verwandten Ionen eine gleiche Anziehung auf das Wasser ausüben. Wollen wir nicht die unwahrscheinliche Annahme machen, daß ein Teil der Ionen eine kontrahierende Wirkung auf das Wasser hervorbringt, ein anderer Teil dagegen nicht, so kann obiger Satz

ohne weiteres verallgemeinert werden, da ja für verwandte Ionen allgemein die Gleichheit der Differenzen Δv_m und dv_m angenommen werden durfte. Der Satz lautet dann:

Verwandte Ionen üben, gleichgültig mit welchem anderen Ion dieselben in der Lösung enthalten sind, eine gleich starke Anziehung auf das Wasser aus.

Dieser Satz gilt vermutlich auch für andere Temperaturen und Lösungsmittel. Wären nun für sämtliche Ionen die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina gleich denen der Molekularvolumina, dann könnte obiger Satz noch weiter verallgemeinert werden.

Jene Differenzen waren aber nicht gleich für Ionen wie $\text{SO}_4\text{—Cl}$, $\text{CO}_3\text{—Cl}$ etc.

Die Ungleichheit der Differenzen für den festen Zustand und ihre annähernde Gleichheit für den gelösten Zustand macht aber auch hier die Annahme wahrscheinlich, daß bei der Bestimmung der Volumwerte für den festen Zustand sich der Einfluß der störenden Nebenumstände, S. 66, insbesondere aber des Krystallwassergehaltes geltend gemacht habe, und daß die nahezu konstanten Differenzen für den gelösten Zustand auch hier die wahren Differenzen der Molekularvolumina seien.

Unter dieser Voraussetzung gilt der Satz:

Jedes Ion übt auf das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur eine gleich starke Anziehung aus. Auf die Bedeutung dieses Satzes für die moderne Theorie der Lösungen denke ich in einer besonderen Mitteilung zurückzukommen.

Molekulares Lösungsvolumen und Isomorphismus.

Die nahen Beziehungen von Molekularvolumen und Isomorphismus sind bereits lange bekannt.¹

Die frühere Annahme, daß isomorphe Körper gleiches Molekularvolumen besitzen, mußte aufgegeben werden, immerhin aber ergab sich in manchen Fällen, daß die kleinen Änderungen der Gestalt parallel gingen den kleinen Änderungen des Molekularvolumens. 2 Stoffe erwiesen sich häufig um so „isomorpher“, je geringer die Unterschiede des Molekularvolumens waren.

Diese Regelmäßigkeiten treten noch weit bestimmter hervor, wenn der Vergleich der Krystallform anstatt mit dem Mole-

¹ Vergl. GRAHAM-OTTO (1894) 1, 75 u. f., 120 u. f., sowie OSTWALD, *Lehrb. Allg. Chem.*, (1891) 1, 952.

kularvolumen der festen Verbindungen mit dem molekularen Lösungsvolumen der gelösten Stoffe herbeigeführt wird.

Die wenigen folgenden Citate in dem Kapitel ARZRUNI's in GRAHAM-OTTOS Lehrbuch¹ werden zeigen, wie innig diese Beziehung ist:

Seite 100 wird gesagt; „Aus den angeführten Beispielen, die beliebig vermehrt werden könnten, erhellt die nähere Beziehung von K, NH₄, Rb, Cs, Tl einerseits und von Li, Na, Ag andererseits. H scheint sich eher der ersten Gruppe anzuschließen; doch sind die bekannten Fälle nicht zahlreich genug, um sichere Schlüsse zu gestatten.“

Auf Seite 103 heisst es: „Das Calcium neigt sich mehr dem Strontium, als den Metallen der Magnesium-Zinkgruppe zu. Auffallend ist es auch, daß das in anderen Verbindungen vierwertig fungierende Blei, welches dazu noch im periodischen System der Calcium-Baryumreihe gar nicht angehört, in allen seinen, mit denjenigen dieser Elemente isomorphen Verbindungen durchgängig dem Strontium am nächsten steht, ja näher, als dieses dem Baryum oder dem Calcium. In Serien von Verbindungen, in welchen alle diese vier Elemente vertreten sind, beobachtet man stets die Erscheinung, daß die Strontium- und die Bleiverbindung die Mitte einnehmen, während die Verbindungen der beiden anderen Elemente nach beiden Seiten aufsen stehen.“

Es ist nach den Beziehungen der molekularen Lösungsvolumina kaum zweifelhaft, daß der Wasserstoff den Elementen Lithium, Natrium, Silber näher steht, als Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium und Thallium. Calcium ist dem Strontium vermutlich auch in Bezug auf den Isomorphismus verwandter als beide Elemente dem Baryum.

Ebenso wäre zu erwägen, ob nicht den Alkali-Elementen auch noch das mono-Kupfer, mono-Quecksilber und mono-Gold zuzugesellen wäre, ob nicht Rubidium und Ammonium sich auch in Bezug auf Isomorphismus besonders nahe stehen, und ob sich die Unterschiede von Kalium und Thallium im molekularen Lösungsvolumen auch in der Krystallgestalt allgemein wieder vorfinden. Dergleichen Aufgaben bieten sich in großer Zahl, und glaube ich, daß die hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten für das molekulare Lösungsvolumen, sowohl für die Systematik der Elemente in Bezug auf die

¹ Vergl. ebenso RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 14, 11 u. f.

Krystallform ihrer Verbindungen, sowie nach mancher anderen Richtung auf diesem Gebiete Beachtung verdienen.

Außer dem Molekularvolumen kommen sicherlich auch noch andere Faktoren für den Isomorphismus in Betracht.

Verbindungen von sehr ungleichem Molekularvolumen (Fl—Cl, S—Se, N—P etc.) können isomorph sein, während zahlreiche Verbindungen mit gleichem Molekularvolumen bisher nicht in isomorphen Formen erhalten wurden (beispielsweise m-Hg und m-Cu, sowie gewisse Verbindungen von Si und C, N und Vd, Na und Li, Hg und Au etc.). Oft sind bei Gleichheit der Molekularvolumina einige der entsprechenden Verbindungen isomorph, andere aber sind es nicht. Vielleicht gelingt es, auf Grund der Beziehungen von Molekularvolumen und Isomorphismus noch in manchen Fällen Gleichheit der Krystallformen nachzuweisen, wo dies bisher nicht geschah. Hüten muß man sich aber, aus dem Ausbleiben des Isomorphismus zu weitgehende Schlüsse über den Verwandtschaftsgrad der Elemente zu ziehen. Wenn das Tellur in den meisten Verbindungen nicht dem Schwefel und Selen isomorph ist, so darf man doch wohl nicht, wie dies RETGERS¹ zu thun geneigt ist, das Tellur aus dieser natürlichen Familie entfernen wollen.

Der Polysterismus der Elemente. Seine Beziehungen zur Valenztheorie, zu Isomeriefragen und zu Fragen der Energetik.

Viele Elemente sind polyster; d. h. ihr Atom kann verschiedene Räume einnehmen.

So haben zweifellos viele Elemente im Elementarzustande² ein anderes Atomvolumen, als im Verbindungszustande. Ebenso erfolgt eine Änderung des Atomvolumens stets da, wo bei einer Reaktion aus Verbindungen, deren Komponenten in der elektrochemischen Spannungsreihe einander nahestehen, Verbindungen entstehen, welche in derselben Reihe von einander entfernte Plätze einnehmen und umgekehrt.

Derartige Änderungen des Atomvolumens bringen oft tiefgreifende Änderungen der Eigenschaften des betreffenden Elementes her-

¹ RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 8, 70; (1892) 9, 399; (1893) 12, 598. Vergl. auch ARZRUNI, GRAHAM-OTTO (1894) 1, 106 und 110.

² Sehr wünschenswert wäre eine Bestimmung der atomaren Lösungsvolumina der Elemente als solche. Es werden sich gewiß sehr einfache Beziehungen ergeben, wenn man die spezifischen Gewichte der Legierungen systematisch feststellen würde.

vor, das mono-Quecksilber ist in vieler Beziehung gleichsam ein anderes Element als das di-Quecksilber. Nicht immer scheint mit der Änderung des Atomvolumens ein Wechsel der Valenz verbunden (vergl. Chrom und „Isochrom“), meist aber ist Volum- und Valenzwechsel aufs engste mit einander verknüpft.

Was insbesondere die Änderung der Valenz betrifft, so hat die Frage, ob konstante Wertigkeit oder wechselnde Valenz für ein bestimmtes Element anzunehmen ist, zu allen Zeiten viel Kopfzerbrechens verursacht. Diese Frage ist noch heute nicht zum Abschluß gelangt. OSTWALD schreibt in seinem Lehrbuch:¹

„ Betrachten wir dagegen die Valenz, wie es meist geschieht, als eine den Atomen innewohnende Eigenschaft, so scheint die Annahme eines Wechsels derselben unmöglich, da wir an Atomen keine Veränderlichkeit der Eigenschaften, sondern nur eine der Zustände zugestehen können.“

OSTWALD erklärt dann „die thatsächliche Verschiedenheit der Valenzwirkungen“, indem er „die Valenz als Folge einer Eigenschaft der Atome auffaßt, deren Wirkung durch die Verschiedenheit des Atoms, insbesondere der Bewegungszustände, modifiziert werden kann.“

Diese Zustandsänderung des Atoms dürfte nichts anderes sein, als die Änderung des Volumens, die natürlich auch mit Änderungen der Bewegungszustände verbunden sein kann.

Mit dieser Erkenntnis der Volumänderung ist, wie mir scheint, der Wechsel der Valenz hinreichend begründet; auch macht es der Polysterismus verständlich, weshalb ein Element oft gerade dann verschiedene Wertigkeit zeigt, wenn es einmal mit ihm nahestehenden oder elektrisch entgegengesetzten Elementen verbunden ist.

Der Polysterismus verdient ferner besondere Beachtung zur Entscheidung von Isomeriefragen. Mit diesem Faktor hat man bisher noch gar nicht gerechnet. Die wichtigste Frage, deren Verfolgung ich mir vorbehalte, wird sein: Ist der Kohlenstoff polyster?

Endlich liegt es nahe, daß die Erscheinungen des Polysterismus und die Gesetzmäßigkeiten des molekularen Lösungsvolumens überhaupt, in nächster Beziehung zu den verschiedenen Gebieten der chemischen Energetik stehen müssen. Für das Verständnis vieler elektrochemischer Erscheinungen ist sicherlich das Molekularvolumen in Lösungen einer der wichtigsten Faktoren.

¹ *Allg. Chem.* (1891) 1, S. 1141.

Die Reibung und Ionengeschwindigkeit müssen in erster Linie von dem Volumen abhängig sein.

Hier sei aber vor allem an die thermochemische Bedeutung der aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten erinnert.

Bei der einfachen Reaktion, $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{aq} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{aq}$, ändert der Schwefel sein Volumen (vergl. Seite 54). Eine solche Volumänderung wird aber sicherlich von einer Energieänderung begleitet sein, und wenn auch diese Energieänderung nur sekundärer Natur sein wird, so möchten sich doch bei näherem Studium manche thermochemische Probleme bei den Neutralisations- und anderen chemischen Vorgängen erklären.

Man denke besonders daran, daß bei den meisten Oxydations- und Reduktionsvorgängen und Metallauflösungen das betreffende Elementaratom sein Volumen ändert.

Festzustellen wäre insbesondere, welcher Betrag der thermischen Energie der Volumänderung als solcher, und welcher Teil der eigentlichen chemischen Reaktion zuzurechnen wäre.

Berechnung des atomaren Lösungsvolumens.

BECKMANN¹ veröffentlichte einige spezifische Gewichtsbestimmungen von Lösungen von Jod, Phosphor und Schwefel bei den Siedepunkten der Lösung. v_a ist das atomare Lösungsvolumen, V_a das Atomvolumen in festem Zustande:

Jod in Äther (spez. Gew. = 0.6968)

p	$s/4$	v_a	V_a
10	0.7619	26.4	25.7

Jod in Schwefelkohlenstoff²
(spez. Gew. = 1.2223)

p	$s/4$	v_a
5.36	1.2681	33.9

Phosphor in Schwefelkohlenstoff

p	$s/4$	v_a	V_a
7.81	1.2549	17.0	17.0

Schwefel in Schwefelkohlenstoff

p	$s/4$	v_a	V_a
9.85	1.2740	15.4	15.7

Aus der Übereinstimmung der Werte des atomaren Lösungsvolumens mit dem Atomvolumen in festem Zustande scheint mir zunächst zu folgen, daß die Molekularformeln des Jods, Phosphors und Schwefels in festem Zustande dieselben wie in den betreffenden Lösungen = J_2 , P_4 und S_8 sein werden.

Unter gewissen Voraussetzungen kann man nun diese Werte benutzen, um daraus die atomaren Lösungsvolumina der Elemente

¹ BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 77.

² Sollten die verschiedenen Farben der Jodlösungen nicht auf den Polymerismus des Jodatoms zurückgeführt werden können?

zunächst für den nichtionisierten Zustand, d. h. die konzentriertesten Lösungen zu berechnen.

In den konzentriertesten Lösungen von KJ, NaJ, LiJ und NH_4J ist das molekulare Lösungsvolumen des Salzes nur sehr wenig verschieden von dem Molekularvolumen des festen Salzes. Nehmen wir an, das Volumen des Jods sei hier dasselbe, wie dasjenige in der ätherischen Lösung = 26.4, welches mit dem Atomvolumen des Jods in festem Zustande nahe übereinstimmt. Dann berechnet sich das Volumen $\text{Li} = 9.9$, $\text{Na} = 10.8$, $\text{K} = 22.5$, $\text{NH}_4 = 29.8$. Im Mittel, mit Hilfe der bekannten Differenzen berechnet, wären die atomaren Lösungsvolumina von nichtionisiertem H, Li, Na, m-Cu, Ag, m-Hg, m-Au = 10.4 Einheiten, $\text{K} = \text{ca. } 20.4 = \text{NH}_4$ und Rb = ca. 30, und Cs = ca. 40 Einheiten. Silber und Gold haben nun in der That auch in festem Zustande das Atomvolumen 10.3 bezw. 10.2.

Für Chlor berechnen sich aus den Chloriden mit Hilfe der Werte der Alkalimetalle die Werte 10.7; 10.5; 10 und 9, im Mittel der Wert = 10; für Brom alsdann = 17.5; für $\text{NO}_3 = \text{ca. } 22$ etc. etc.

Hiernach würde auch Chlor in den Chloriden etwa dasselbe Atomvolumen haben wie H, Li, Na etc.

Allerdings sind diese Berechnungen der atomaren Lösungsvolumina sehr hypothetischer Natur; ich möchte aber glauben, daß im Einklang mit den Annahmen SCHRÖDERS für die atomaren Lösungsvolumina und Atomvolumina nicht nur additive, sondern auch vielfach multiple Beziehungen anzunehmen sind.¹

Die praktische Bedeutung der gefundenen Gesetzmäßigkeit und ihre Verwertung für Feststellung verschiedener Lösungserscheinungen.

Die praktische Bedeutung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten liegt darin, daß man mit ihrer Hilfe spezifische Gewichtsangaben in Bezug auf ihre Genauigkeit kontrollieren, sowie Neuberechnungen vornehmen kann.

Was die Kontrolle spez. Gewichte betrifft, so war ich in der Lage, eine große Anzahl Arbeiten nach dieser Richtung auf ihre Sorgfalt zu prüfen; oft war dieselbe eine sehr schlechte, auch da, wo man auf Grund der Angaben die größte Genauigkeit erwartet hätte. Die Neuberechnung von spezifischen Gewichten kann weit genauer geschehen

¹ OSTWALD teilt bekanntlich die Eigenschaften der Stoffe ein (OSTWALD, *Lehrb. allg. Chem.* [1891] 1, 1120) in additive, kolligative und konstitutive. Vielleicht wären diesen noch die multiplen Eigenschaften zuzugesellen.

als etwa mit Hilfe von VALSONS Moduln, oder ähnlichen bisher aufgefundenen Regelmäßigkeiten, die sämtlich als ein Ausfluß der hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten anzusehen sind. So kann man Interpolationen wie Extrapolationen für unbekannte Konzentrationen oft mit größter Genauigkeit vornehmen; für verdünnteste Lösungen sind häufig spezifische Gewichtsbestimmungen mit einer Genauigkeit auszuführen, welche die sechste Stelle des spezifischen Gewichtes erreicht. Kennt man beisp. das spez. Gewicht von Lösungen eines Natriumsalzes, so kann man dasjenige des Silbersalzes oder Kaliumsalzes berechnen.

Die Fehler der Berechnung sind hier eher kleiner wie größer als diejenigen des Experimentes.

Auch die Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten, der spez. Gewichte bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln ist in vielen Fällen möglich (vergl. S. 55 und 58).

Ebenso geben die hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten mehr oder minder sichere Auskunft über verschiedene Vorgänge in der Lösung. Ich nenne hier noch außer den Ionisationserscheinungen die Zersetzungerscheinungen und die Doppelsalzbildung.

Werden Salze durch das Lösungsmittel zersetzt, so erkennt man dies sogleich an der Unregelmäßigkeit der Differenzen. Ich verweise auf die Phosphate und Arseniate des Natriums in meiner früheren Abhandlung.¹

Doppelsalze wurden von mir verschiedentlich untersucht. Wenn das Doppelsalz als solches in der Lösung existiert, so ist sein Volumen nicht gleich demjenigen seiner Komponenten, sondern meist erheblich größer.

So ist beispielsweise das molekulare Lösungsvolumen von KCN in 5%iger Lösung = 33.3, dasjenige von AgCN berechnet sich demnach = 23.3. Das molekulare Lösungsvolumen von AgCN.KCN ist aber nicht = $33.3 + 23.3$, sondern = 72.7. Ebenso verhalten sich: K_2CdJ_4 , K_2PdCl_4 , K_2PtCl_6 .

Das Volumen von K_4FeCN_6 ist dagegen kleiner als dasjenige der Komponenten. Von den Alaunen und anderen Doppelsulfaten nimmt man an, daß dieselben in verdünnten Lösungen zersetzt sind. Die molekularen Lösungsvolumina sind hier nun zwar nicht gleich denen der Komponenten, aber die Differenzen sind weit weniger groß, als bei obigen Salzen.

¹ Diese Zeitschr. (1892) 3, 14.

Schlussbemerkungen.

Die vorliegende Arbeit giebt zu mancherlei Erwägungen Veranlassung. Dieselbe lenkt, noch mehr als dies bisher geschah, den Blick auf die verdünnten Lösungen.

Was für feste Stoffe und homogene Flüssigkeiten sich allenfalls als Regelmäßigkeit zeigt, wird Gesetzmäßigkeit, sobald man die verdünnten Lösungen untersucht.

Durch Feststellung der Lösungserscheinungen erreicht man in vieler Beziehung gleichsam dasselbe, was für feste und homogene flüssige Stoffe nur durch Untersuchung bei den kritischen oder korrespondierenden Naturen möglich sein würde.

So gedenke ich demnächst durch Übertragung der Versuche und Berechnungen auf das organische Gebiet zu zeigen, wie die von Kopp u. a. aufgestellten Regelmäßigkeiten für das Molekularvolumen bei Untersuchung von Lösungen eine weit gesetzmäßigere Gestalt annehmen. Auch das Gebiet der Brechungsindices möchte ich nach dieser Richtung bearbeiten.

Bei den bisherigen Untersuchungen mußte es sich in erster Linie darum handeln, — in größerem Maßstabe — ein Gesamtbild von den in Frage kommenden Gesetzmäßigkeiten zu entwerfen.

Nachdem der Rahmen des Bildes gegeben ist, wird sich dem künftigen Bearbeiter dieses Gebietes manche dankbare Aufgabe darbieten.

Vor allem handelt es sich darum, weitere Verbindungen, insbesondere die noch fehlenden Elemente in den Kreis der Betrachtungen hineinzuziehen.¹ Die spezifischen Gewichtsbestimmungen der festen oder homogenen flüssigen Substanzen sollten dabei die spezifischen Gewichtsbestimmungen der Lösungen ergänzen.²

Besonders erwünscht wird es auch sein, die Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmung soweit zu steigern, daß man bis zu den konstanten Endwerten, die sich für größere Verdünnungen ergeben, gelangt.³ Dann erst wird man in allen Fällen den stören-

¹ Ich wäre den Herren Fachgenossen für gütige Überlassung kleinerer Mengen geeigneter Präparate sehr zu Danke verpflichtet.

² Es scheint, daß man in einzelnen Fällen zu einfacheren Verhältnissen gelangt beim Vergleich der Molekularvolumina der festen Substanzen als der molekularen Lösungsvolumina in Lösungen, vergl. die Tabelle GRAHAM-Otto (1893) 1, 363.

³ Während des Lesens der Korrekturen dieser Abhandlung erhielt ich Kenntnis von zwei in *Wied. Ann.* (1894) 53, 1 und 14 erschienenen, sehr inter-

den Einfluss einer ungleichen Ionisation beseitigt haben. Wenn auch bei nochmaliger Prüfung manche bisher gegebene spezifische Gewichtsbestimmung kleine Korrekturen erfahren sollte, so scheint doch soviel sicher zu sein, daß die gefundenen Beziehungen hierdurch nicht nur nicht eingeschränkt werden, sondern daß vielmehr auch da noch einfache Beziehungen gefunden werden, wo dies bisher wegen verschiedener Nebeneinflüsse noch nicht der Fall war.

essanten Abhandlungen von HALLWACHS, sowie von KOHLRAUCH und HALLWACHS, die in enger Beziehung zur vorliegenden Abhandlung stehen. Herr HALLWACHS ist mir in Bezug auf das Resultat seiner ersten Abhandlung zuvorgekommen. Auch ich hatte jenen quantitativen Einfluss des molekularen Lösungsvolumens auf die spez. Refraktion festgestellt. — Von besonderem Interesse ist ferner das Ergebnis der zweiten Abhandlung, wonach für viele Stoffe die Kurven aus Konzentration und molekularem Lösungsvolumen in größten Verdünnungen einen plötzlichen Richtungswechsel erfahren. Die Untersuchung in großen Verdünnungen wird daher besonders wertvoll.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1894.

Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente.

Von

J. TRAUBE.

Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen ihres Atomgewichtes. Dieser Satz steht an der Spitze des periodischen Systems der Elemente.

Die Bedeutung dieses Systems ist von der weitaus großen Mehrzahl der Fachgenossen anerkannt worden; ebenso allgemein aber hat man erkannt, daß demselben Mängel anhaften, die trotz vielfacher Bemühungen nicht beseitigt werden konnten.¹

So ist nicht zu leugnen, daß verschiedene Elemente besser ihren Platz an anderer Stelle fänden.

Quecksilber steht, in dem System von MENDELEJEFF, anstatt neben dem Kupfer, neben dem Zink und Kadmium; Natrium sollte einen Platz neben dem Lithium und anderen Alkalimetallen haben; sicherlich steht es diesen näher als dem Silber, Kupfer und Golde. Der Kohlenstoff gehört an die Seite des Siliciums, der Sauerstoff zum Schwefel, der Stickstoff zum Phosphor und das Fluor zum Chlor.

Wählt man andere Anordnungen, so verschwinden zwar gewisse Unebenheiten des Systems, aber es treten ebenso viele andere dafür wieder auf.

Ein Element ähnelt häufig mehreren Elementen, die verschiedenen Gruppen angehören. Das periodische System weist denselben aber nur einen bestimmten Platz an.

Thallium steht neben Indium und Gallium in der Nähe des Bleis, aber nicht neben Kalium und Quecksilber. Kupfer befindet sich neben dem Silber und Golde, obwohl es in seinen zweiwertigen Verbindungen dem Zink sehr nahe steht.

Elemente, wie Chrom, Blei, Mangan könnte man in verschiedenen Gruppen unterbringen; zum Ausdruck kommen aber immer nur die Beziehungen zu einer einzigen.

Auch sind gewisse metaphysische Gründe zu erwähnen, welche sich nicht recht mit dem periodischen System der Elemente in Einklang bringen lassen.

¹ Es sei auf die Kapitel verwiesen in OSTWALDS *Lehrb. Allg. Chem.* (1891), 1, 133 u. 1110 und NERNST, *Theoret. Chem.* (1893), 158.

Die doch immerhin sehr wahrscheinliche Hypothese von der Einheit der Materie sollte man bei derartigen Betrachtungen nicht aus den Augen verlieren.

Die nahen Beziehungen der Atomvolumina der Elemente, über welche ich in vorstehender Abhandlung berichtet habe, bilden wie mir scheint, einen neuen Beweis für die Blutsverwandtschaft der Elemente. Die Gründe, welche für die Einheit der Materie geltend gemacht werden, sprechen aber auch meist dafür, daß die Elementarmaterie polymerisierte Urmaterie sei. Uratom und Atom würden voraussichtlich in ähnlichem Verhältnis zu einander stehen, wie Elementaratom zum Verbindungsmolekül. Ist dieses aber der Fall, so folgt, daß nicht das Atomgewicht für die Eigenschaft der Elemente allein maßgebend sein könnte, und daß dem System der Elemente ein zu einseitiges Prinzip zu Grunde gelegt wäre.

Eine ebenso fundamentale Eigenschaft der Atome als ihrer Masse ist der Raum, welchen dieselben einnehmen.

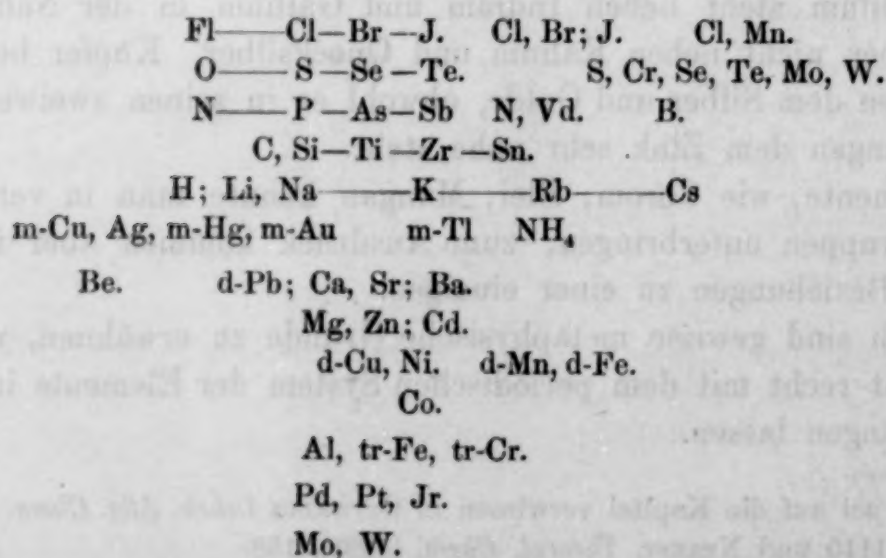
Es kann nicht wunderbar erscheinen, daß sich mindestens ebenso einfache Beziehungen der Eigenschaften der Elemente zum Atomvolumen, als zum Atomgewicht ergeben.

Ich halte den Versuch für gerechtfertigt, diese Beziehungen zur Grundlage eines neuen Elementensystems zu wählen.

Das neue System kehrt zu der alten Einteilung der Elemente in eine Reihe natürlicher Familien zurück; an seine Spitze ist der Satz zu stellen:

Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Funktionen von Atomgewicht und Atomvolumen.

Im folgenden sei das Skelett des neuen Systems gegeben:



Sowohl die Beziehungen der Atomgewichte, wie diejenigen der Atomvolumina erlangen in dem neuen System ihren Ausdruck.

Die Differenz der Atomvolumina von Cl—Fl, S—O, P—N ist 16; die Differenzen Cl—Br; S—Se; P—As, Si—Ti sind nahe dieselben. Für Chlor, Brom (in den Chloraten, Bromaten), für Chlor, Mangan (in den Perchloraten, Permanganaten), für Stickstoff und Vanadin, für Kohlenstoff und Silicium wurde in gewissen Klassen von Verbindungen gleiches Volumen gefunden.

Die Atomvolumina von Wasserstoff, Lithium, Natrium, Silber, mono-Kupfer, mono-Quecksilber und mono-Gold erwiesen sich gleich groß; dasjenige von Thallium nicht sehr verschieden von demjenigen des Kaliums, das Volumen des Ammoniums war gleich dem des Rubidiums, und Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium bildeten eine natürliche Familie mit der Atomvolumendifferenz im Mittel = 10.

In der Reihe der zweiwertigen Metalle sind kleine Unterschiede der Atomvolumina meist vorhanden. Aber die Volumina von Calcium, Strontium und di-Blei sind sehr angenähert gleich groß, ebenso von Baryum und Kadmium, Magnesium und Zink, di-Kupfer und Nickel, di-Eisen und di-Mangan.

Auch die Atomvolumina von Aluminium, tri-Eisen und tri-Chrom sind anscheinend nur wenig verschieden, und endlich wurde Gleichheit der Volumenwerte für Molybdän und Wolfram, sowie für die drei untersuchten Platinelemente nachgewiesen.

Die Beziehungen der Atomvolumina der Elemente als solche, sowie in Verbindungen, welche aus verwandten Elementen bestehen, wurden einstweilen bei Aufstellung dieses Systems nicht berücksichtigt. Es handelt sich zunächst nur um ein dürftiges Skelett des neuen Systems. Zahlreiche spezifische Gewichtsbestimmungen nicht nur gelöster, sondern auch homogener fester und flüssiger Stoffe werden noch erforderlich sein, um den weiteren Ausbau herbeizuführen.

Aber schon jetzt erkennt man mannigfaltige Vorteile der neuen Einteilung.

Selbst da, wo bei verwandten Elementen keine einfachen Beziehungen zwischen den Atomgewichten bestehen, ist das Atomvolumen das dieselben verknüpfende Band (N, Vd; C, Si; Pb, Ca, Sr; Pd, Pt etc.). Der Polysterismus der Atome steht sicherlich in ursächlichstem Zusammenhang mit dem Umstande, daß ein Element verschiedenen Gruppen zugehörig sein kann. Mit dem Polysterismus ist meist ein Wechsel der Valenz verbunden. Um denselben an-

zudeuten, und vor allem, um für ein bestimmtes Element, welches in dem neuen System in verschiedenen Gruppen Unterkunft findet, diejenige Klasse von Verbindungen unterschiedlich zu bezeichnen, in denen es einen bestimmten Platz erhält, wurden die griechischen Vorsilben mono, di, tri, tetra, oder abgekürzt m-, d-, tr-, tt-, gebraucht.

Dafs mit der Aufstellung der Grundprinzipien dieses neuen Systems das letzte Wort in dieser Angelegenheit gesprochen ist, soll keineswegs behauptet werden. Atomgewicht und Atomvolumen sind zwar in erster Linie für die Eigenschaften der Elemente mafsgebend, aber es sind nicht die einzigen Faktoren.

Immerhin scheint es mir, dafs wir durch Mitberücksichtigung der Atomvolumina in Bezug auf die Systematik der Elemente einen Schritt vorwärts kommen.¹

¹ Dies gilt auch für Unterrichtszwecke. Der Unterricht auf Grund des periodischen Systems liefs immer zu wünschen.

Technische Hochschule Berlin, den 11. Oktober 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1894.

Kritische Studien auf dem Gebiete der Chemie des Titans.¹

Von

E. A. SCHNEIDER.

Erste Mitteilung.

I. Über das elementare Titan.

Bis jetzt besteht noch volle Unsicherheit darüber, ob der Körper, der als „amorphes Titan“ beschrieben worden ist, 1. das Element, 2. ein Gemisch des Elementes mit einem oder mehreren Oxyden des Titans, oder endlich 3. eine niedere Sauerstoffverbindung des Titans ist. Die neueren Arbeiten über das Titan haben nur dazu beigetragen, diese Ungewissheit zu vergrößern.

NILSON und PETTERSON² analysierten das Produkt, welches sie durch Reduktion des Titanchlorids mit Natrium erhalten hatten und fanden in demselben, unter der Annahme, daß es durch Titansäure verunreinigt sei, 5.27% Sauerstoff.

LEVY³, der jüngst mit größeren Mengen Titans gearbeitet hat, versäumte, Analysen seines Produktes mitzuteilen. Er reduzierte Titanfluorkalium mit Natrium im Wasserstoffstrome und stellte mit dem Reduktionsprodukte Krystallisationsversuche aus schmelzendem Zink und Magnesium an. Die negativen Resultate, die er hierbei erhielt, können zu Gunsten der Annahme, daß er mit einem niederen Oxyde des Titans gearbeitet hat, ausgelegt werden.

Das Titan steht in den meisten seiner Eigenschaften näher dem Silicium als dem Kohlenstoff. Man ist berechtigt, zu erwarten, daß es ebenso wie das Silicium, aus schmelzenden Schwermetallen krystallisierbar ist. Freilich kann auch eine Analogie des Titans mit dem Kohlenstoff bestehen, insofern ein hoher Druck und ein strengflüssiges Metall als Lösungsmittel Bedingungen zum Gelingen der Krystallisation sein mögen.

Bei Behandlung der Titansäure im elektrischen Ofen erhielt MOISSAN⁴ Krystalle von der Zusammensetzung des Titanmonoxydes.

¹ Die Untersuchung wurde breiter angelegt, als es hätte geschehen sollen, und mußte demnach vielfach fragmentarisch bleiben. Sie wird mitgeteilt, weil der Verfasser wenigstens vorläufig von anderen Arbeiten in Anspruch genommen ist.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 27.

³ *Ann. Chim. Phys.* [6] 25, 433.

⁴ *Compt. rend.* 115, 1034.

Dieser Versuch im Zusammenhange mit den Resultaten betrachtet, die WINKLER¹ bei der Reduktion der Titansäure durch Magnesium erhalten hat, deuten auf das ungemein starke Vereinigungsstreben des Titans zum Sauerstoff hin.

Berücksichtigt man den Umstand, daß bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Titans aus Fluortitankalium mittels Natrium das Reduktionsprodukt einem langwierigen Auswaschungsprozess unterworfen werden muß, um die Alkalifluoride zu entfernen, so liegt die Möglichkeit einer Sauerstoffaufnahme auf der Hand.

Die Ansicht WINKLERS,² daß „das vermeintliche Titan wahrscheinlich gar nicht das Element, sondern ein niedriges Oxyd desselben sei, wohl erst entstanden durch die Einwirkung von Wasser auf das ursprüngliche Reaktionsprodukt,“ hat mithin ihre Berechtigung.

Bei diesem Zustande unserer Kenntnis des elementaren Titans sind Angaben über dessen physikalische Konstanten³ als verfrüht zu bezeichnen.

Bevor ich neue Methoden zur Darstellung des Titans versuchte, habe ich die älteste und am meisten gebrauchte einem kritischen Studium unterworfen.

Reduktion des Titanfluorkaliums mittels Natrium.

Die Reduktion wurde in einem eisernen, von trockenem Wasserstoff durchströmten Rohre ausgeführt. Man beschickte dasselbe mit einem kupfernen Schiffchen, welches ein Gemenge von Natrium und Titanfluorkalium im Verhältnisse, wie es die Theorie verlangt, enthielt. Mit dem Erhitzen des Rohres wurde nicht eher begonnen, als bis es mit absolut trockenem und reinem Wasserstoff gefüllt war. Es wurde gefunden, daß zehn Minuten dauerndes Erhitzen zur Rotglut genügte, um völlige Reduktion zu bewirken. Anfangs wurde ein Schiff angewandt, welches 14 g Titanfluorkalium faßte, später ein größeres, in welchem 60 g Platz fanden. — Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurde das Schiff nebst Inhalt in ein großes, mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht und das Wasser häufig erneuert, um die Wirkung der sich etwa bildenden Natronlauge (aus unverbrauchtem Natrium) auf ein Minimum zu be-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2657.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2661.

³ K. B. HOFMANN, Über das spezifische Gewicht des Titans. Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 1025.

schränken; sodann wurde das Reduktionsprodukt zerrieben, wochenlang mit Wasser ausgewaschen, und wiederholt im Achatmörser zerrieben. Nur auf diese Weise konnten die löslichen Fluoride vollkommen entfernt werden. Endlich wurde das ausgewaschene Produkt über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es zeigte die Eigenschaft, wie sie schon von WÖHLER beschrieben worden ist, in eine Flamme gestreut mit glänzendem Funkensprühen zu verbrennen.

Analyse des Reduktionsproduktes.

Es wurde in verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1:4) durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Der geringe unlösliche Rückstand entwickelte kein Ammoniak beim Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat, enthielt also kein Nitrid. Die salzsaure Lösung wurde mit Schwefelsäure mehrmals eingedampft, und sodann nach der Vorschrift von LÉVY² behandelt. Im Filtrat von der Titansäure wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt; im Filtrat vom Schwefelkupfer eine kleine Menge Eisen mit Ammoniak gefällt und zusammen mit dem Eisen, welches sich in der Titansäure vorfand, in Rechnung gezogen. Die Wasserbestimmung führte man durch Erhitzen des Reduktionsproduktes im Wasserstoffstrom auf 300—400° aus.

Es wurde gefunden:

Unlöslicher Rückstand	} TiCu Legierung	4.53%
	TiO ₂	
H ₂ O		0.74 „
Ti		84.88 „
Cu		2.52 „
Fe		0.18 „
O		6.36 „
KFl	} durch Differenz	0.79 „
NaFl		
H		
		100.00%

Nimmt man an, daß die Verunreinigung ausschliesslich aus TiO₂ besteht, so berechnet sich das Verhältnis:

Ti	75.34%
TiO ₂	15.90 „

Sollte WINKLERS Vermutung sich bestätigen, so müßte man ein noch niedrigeres Oxyd als Ti₄O annehmen, denn bei der vorhandenen Sauerstoffmenge würde man

Ti	8.56%
Ti ₄ O	82.68 „

erhalten.

¹ Ann. Chim. Phys. [6] 25, 518.

Zur Sauerstoffbestimmung wurde eine abgewogene Menge des Reduktionsproduktes von derselben Darstellung mit überschüssiger Titansäure zur Milderung der Reaktion im Platintiegel gemengt und sodann bis zur Erreichung eines konstanten Gewichtes, zuletzt über dem Gebläse geglüht.

0.4526 g des Reduktionsproduktes lieferten bei der Oxydation 0.6824 g Oxyde.
Nun enthalten der obigen Analyse zufolge 0.4526 g:

Unlöslich. Rückstand	0.0205 g			0.0205 g ¹
Cu	0.0113 „			0.0141 „ CuO
Fe	0.0008 „			0.0011 „ Fe ₂ O ₃
H ₂ O	0.0032 „			—
	0.0358 g			0.0357 g
n. Oxyde	Ti			
des	Ti			
	0.4168 „			0.6467 „ TiO ₂
	0.4526 g			0.6824 g

0.6467 g TiO₂ entsprechen 0.3880 g Ti,
0.4168 – 0.3880 g = 0.0288 g O = 6.96%.

Wenngleich die WINKLERSche Ansicht ihre volle Berechtigung hat, wie schon oben angedeutet wurde, so liegt auf Grund dieser Analysen und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß niedrigere Oxyde als TiO bis jetzt nicht bekannt sind, ebenfalls die Berechtigung vor, das Reduktionsprodukt aus Fluortitankalium mittels Natrium als „amorphes Titan“ zu bezeichnen.

Eigenschaften des amorphen Titans.

Verhalten gegenüber Wasserstoff. Das amorphe Titan nimmt mit Begierde Wasserstoff auf. Auf dieses Verhalten wurde man aufmerksam gemacht, als man eine grössere Menge desselben, etwa 30 g, im Wasserstoffstrome glühte und darin erkalten liess. An der Luft fing das Produkt Feuer und verbrannte mit grosser Wasserstoffflamme zu Titansäure. Ein kaltes Platingefäß in die Flamme gehalten, beschlug sich mit Wassertröpfchen. Ob sich ein Titanoxydhydrid² oder ein Titanhydrid hierbei gebildet hat, ist noch nicht untersucht worden. Endlich liegt die Möglichkeit vor, daß das Titan ebenso wie das Palladium grosse Mengen Wasserstoff absorbiert. Die Entscheidung dieser Frage muß vertagt werden, bis es gelingt, ein absolut reines Titan herzustellen.

¹ Da die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes nicht genau ermittelt war, wurde sein Verhalten bei der Oxydation nicht in Rechnung gezogen.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2661.

Titan, welches längere Zeit in Berührung mit Wasser geblieben war, hatte seine Selbstentzündlichkeit verloren; wenn es entzündet war, so verbrannte es jedoch an der Luft mit Wasserstoffflamme.

Dieselbe Eigentümlichkeit zeigte Titan, welches längere Zeit mit siedendem Wasser in Berührung geblieben war, oder bis auf 160° im Luftbade erhitzt worden war.

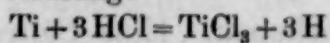
Eine quantitative Wasserstoffbestimmung wurde mit demselben Titan ausgeführt, dessen Analyse oben mitgeteilt ist.

0.0986 g Titan wurden in ein kleines Kölbchen eingetragen, welches zu einem Drittel mit kalter Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure : 9 Tle. Wasser) gefüllt war. Das Kölbchen stand einerseits in Verbindung mit einem Apparat zur Entwicklung von luftfreier Kohlensäure, andererseits mit einem Azotometer. Nachdem das Kölbchen vollständig mit Kohlensäure gefüllt war, wurde erwärmt und der Wasserstoff über Kalilauge im Azotometer aufgefangen.

Man erhielt auf diese Weise:

65.37 ccm H ($B = 760$ mm, $t = 0^\circ$).

Unter Annahme der Gleichung:



müßte das im Reduktionsprodukt enthaltene Titan

60.52 ccm H

liefern, wenn die Zusammensetzung desselben dem Fall

Ti 75.34 %,

TiO₂ 15.90 %

entspricht, und die Verunreinigungen auf Grund der mitgeteilten Analyse in Rechnung gezogen werden.

Verhalten gegenüber Wasser bei 100°. Man findet in den größeren Lehrbüchern die Angabe, daß Titan „schon bei 100° Wasser zersetzt.“¹ Diese Angabe ist wohl nie auf Grund quantitativer Bestimmungen gemacht worden, sondern infolge oberflächlicher Beobachtung. Digeriert man das Reduktionsprodukt des Fluortitankaliums durch Natrium mit kaltem Wasser, so bemerkt man in der That im Laufe der ersten Tage ein langsames und kontinuierliches Aufsteigen von Wasserstoffbläschen, welches jedoch bald nachläßt. Diese Erscheinung ist wohl dem Vorhandensein von noch unverbrauchtem Natrium in den zusammengesinterten Massen des Reduktionsproduktes zuzuschreiben.

Eine Anzahl von Versuchen zur Prüfung der Frage, ob Titan bei 100° Wasser zersetzt, wurde folgendermaßen ausgeführt:

Man kochte das sorgfältig ausgewaschene Titan in einer tubulierten Retorte, die mit einem Kohlensäureapparate in Verbindung

¹ DAMMER, 2, 554; auch GRAHAM, II 2, 986.

stand. Das überdestillierende Wasser wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen, die ihrerseits in Verbindung mit einem Azotometer stand, der mit Kalilauge gefüllt war.

Bei einem Versuche wurden 110 ccm Wasser überdestilliert, bei einem zweiten 150. Dauer der Destillation 90 Minuten. In keinem Falle konnte eine Wasserstoffentwicklung konstatiert werden.

Verhalten beim Erhitzen an der Luft. Es erschien von Interesse zu konstatieren, ob das Titan beim Erhitzen an der Luft oxydiert wird.

0.1573 g schwefelsäuretrockenes Titan wurden 15 Stunden auf 100—120° erhitzt. Die Gewichtszunahme betrug 0.0001 g = 0.06 %. Dieselbe Menge auf 150—160° 17 Stunden lang erhitzt nahm zu um 0.0008 g = 0.48 %.

Die Affinität des Sauerstoffes zu Titan kann mithin als gering bei diesen Temperaturen bezeichnet werden.

Verhalten gegenüber Chlorwasserstoffsäure. Ich möchte hier die Widerstandsfähigkeit des Titans gegenüber kalter, verdünnter Salzsäure hervorheben. Eine Säure von der Konzentration 1 : 4 greift Titan gar nicht bei Zimmertemperatur an. Selbst rauchende Chlorwasserstoffsäure wirkt bei 15° nur ganz schwach ein.

Fähigkeit des Titans, sich mit Kupfer zu legieren. Versuche, eine Titankupferlegierung darzustellen, wurden gemacht, um die Eigenschaften des Titans näher zu charakterisieren. Verhält es sich dem im periodischen System benachbarten Zinn, welches mit Kupfer legiert, die wertvolle Bronze liefert, ähnlich oder nicht?

Die Versuche haben das positive Resultat ergeben, 1. daß sich Titan mit Kupfer legiert; 2. daß das elementare Titan jedenfalls einen sehr hohen Schmelzpunkt, der wahrscheinlich viel höher als der des Platins liegt, besitzt.

Erhitzte man ein Gemenge von Kupferchlorür und Titanfluoralkalium mit Natrium im Wasserstoffstrome, so enthielt das Kupfer nach vollendeter Reduktion keine Spur Titan.

Günstigere Resultate wurden auf folgende Weise erhalten. Ein Kupferschiff wurde mit geglühter Magnesia ausgekleidet. In die Magnesiaschicht bettete man einen dünnen Kupferstreifen ein und bedeckte denselben mit einem Gemenge von Fluortitankalium und Natrium. Das Erhitzen des Schiffes wurde in einem von Wasserstoff durchströmten Rohre ausgeführt und bis zur lebhaften Rotglut gesteigert.

Nach dieser Behandlung zeigte der Kupferstreifen eine silberweiße Farbe. Einzelne Teile desselben waren zusammengeschmolzen und vollständig in eine sehr harte und spröde Titanlegierung ver-

wandelt. Diejenigen Teile des Kupferstreifens, die sich nur oberflächlich mit dem Titan legiert hatten, hatten ihre Biegsamkeit behalten und wurden von Stahl kaum geritzt. Weitere Versuche werden zeigen, ob sich diese Methode praktisch zur Härtung des Kupfers wird verwerten lassen.

Analyse des mit Titan oberflächlich legierten Kupfers.

0.6086 g lieferten $0.0227 \text{ g TiO}_2 = 2.23 \% \text{ Ti}$.

Analyse der titanreicheren Legierung.

0.4921 g der Legierung lieferten $0.0972 \text{ g TiO}_2 = 11.85 \% \text{ Ti}$.

Die Bildung einer dünnen Schicht der Titankupferlegierung wurde auch bei der Darstellung des Titans im Kupferschiffchen stets dann beobachtet, wenn eine sehr hohe Temperatur angewandt wurde. Das mit der Titanlegierung bekleidete Kupfer liefs sich kaum von Stahl ritzen. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs man homogene und eventuell sehr nützliche Titankupferlegierungen unter Anwendung der hohen Temperaturen des elektrischen Ofens wird darstellen können.

Schmilzt man Aluminium mit Titansäure in Gegenwart von Kupfer unter einer Decke von Chlornatrium-Chlorkalium, so erhält man eine Aluminiumbronze, die geringe Quantitäten Titan enthält.

Hier möge bemerkt werden, dafs die meisten Angaben über Titanlegierungen — WÖHLERS ausgeschlossen — unglaublich sind. Diese Versuche sind meistens ohne Berücksichtigung der grofsen Affinität des Sauerstoffes zum Titan, d. h. nicht bei Luftabschlufs ausgeführt worden. Daraus erklären sich die widerspruchsvollen Angaben, wie wir sie namentlich über Titaneisenlegierungen in der Litteratur vorfinden.

Verhalten des Titans zu einigen Oxyden bei hoher Temperatur. WINKLER¹ hat gezeigt, dafs Titansäure durch Magnesium nicht bis zu Metall reduziert wird. Andererseits ist es bekannt, dafs sowohl Kieselsäure als Thonerde durch Magnesium zu Metall reduziert werden. Die Affinität des Titans zu Sauerstoff ist mithin gröfser als diejenige des Aluminiums und Siliciums zu Sauerstoff. Man könnte also erwarten, dafs Thonerde und Kieselsäure durch Titan zu Aluminium resp. Silicium reduziert werden könnten. Versuche, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, ergaben bei Anwendung der höchsten Temperaturen, die beim Arbeiten mit schwerschmelzbaren Glasröhren zulässig sind, das Resultat, dafs

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2657.

weder Kieselsäure noch Thonerde durch Titan zu den Metallen reduziert werden. Diese Anomalie ist wohl durch die Nichtflüchtigkeit des Titans zu erklären und wird wahrscheinlich bei Anwendung von Weifsglut verschwinden.

II. Zur Kenntnis der Nitride des Titans.

Durch die Untersuchungen von FRIEDEL und GUÉRIN¹ ist die Anzahl der Nitride des Titans auf zwei reduziert worden — TiN und Ti_3N_4 . Sie bewiesen durch direkte Stickstoffbestimmungen, daß ein Nitrid TiN_2 , wie es WÖHLER durch Überleiten von Ammoniak über Titansäure bei Rotglut erhalten haben wollte, nicht existiert.

Die Angabe WÖHLERS² über das Nitrid Ti_3N_4 ist von FRIEDEL und GUÉRIN durch keine direkte Stickstoffbestimmung bestätigt worden, sondern einfach als richtig angenommen worden.

Gestützt auf diese guten Autoritäten verließ ich mich auf mehrere gut stimmende Titanbestimmungen und führte eine direkte Stickstoffbestimmung des Körpers, welchem die Formel Ti_3N_4 erteilt wird, leider erst kurz vor Schluss dieser Arbeit aus.

0.2222 g Nitrid lieferten 40.8 ccm Stickstoff ($B=746$ mm, $t=19^\circ$).

Behufs der Titanbestimmung wurde das Nitrid im Platintiegel bis zur Erreichung eines konstanten Gewichtes geglüht.

0.1517 g Nitrid lieferten 0.1869 g Titansäure.

Berechnet für Ti_3N_4		Gefunden
Ti	72.00 %	73.89 %
N	28.00 „	20.71 „
	100.00 %	94.60 %

Die Substanz muß also noch 5.40 % Sauerstoff enthalten haben, es sei denn, daß man annimmt, daß bei der Verbrennung mit Kupferoxyd keine vollständige Oxydation stattgefunden habe. Dieses ist jedoch kaum anzunehmen, da die Substanz sehr innig mit einem großen Überschuß Kupferoxyds gemischt wurde und die Temperatur bei der Verbrennung bis zum Schmelzen des Glasrohres gesteigert wurde. Die Sauerstoffaufnahme kann während der Darstellung stattgefunden haben, was nicht unwahrscheinlich ist, wenn man die

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 24.

² „In der That das nach LIEBIG'S Methode aus dem Ammoniaktitanchlorid durch Erhitzen desselben im Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti_3N_4 .“ *Lieb. Ann.* 73, 43. Diese Angabe ist von keiner Analyse begleitet.

hygroskopische Natur des Titanchloridammoniaks, welches als Ausgangsmaterial für das Titanitrid dient, berücksichtigt.

Da es mir die Verhältnisse gegenwärtig nicht gestatten, diese Frage gründlicher zu behandeln, so begnüge ich mich vorläufig, die Substanz, welche durch Erhitzen von Titanchloridammoniak im Ammoniakstrom erhalten wird, als „Nitrid A“ zu bezeichnen.

Eigenschaften des „Nitrides A“.

Stabilität gegenüber Wasserdampf und trockenem Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur. Gelegentlich einiger Versuche, die in der Absicht unternommen wurden, die Zersetzung des Nitrides in Titansäure und Ammoniak zu bewirken, konnte die bedeutende Stabilität des Körpers konstatiert werden.

0.4652 g „Nitrid A“ wurden eine halbe Stunde lang in Wasserdampf geglüht; 0.1951 g Nitrid = 41.83% waren unverändert geblieben. Noch widerstandsfähiger erweist sich das Nitrid gegenüber trockenem Chlorwasserstoff: 0.5184 g „Nitrid A“ wurde eine Stunde lang in trockenem Salzsäuregas zur schwachen Rotglut erhitzt. Die Bildung einer reichlichen Menge von Titanchloridammoniak wurde beobachtet. Trotzdem waren 67% des Nitrides unverändert geblieben.

Verhalten des „Nitrides A“ beim Erhitzen im Stickstoffstrom.

WÖHLER giebt an, ein Nitrid TiN_2 durch Erhitzen von Titansäure in trockenem Ammoniak erhalten zu haben. Seine Versuche wurden von FRIEDEL und GUÉRIN¹ mit dem Ergebnis wiederholt, daß hierbei nur ein Nitrid TiN entsteht.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß, falls ein Nitrid TiN_2 existiert, dasselbe beim Erhitzen von TiN_4 oder TiN im Stickstoffstrom entstehen müsse, im Sinne der Gleichungen:

$\text{Ti}_3\text{N}_4 + \text{N}_2 = 3\text{TiN}_2$ oder $\text{TiN} + \text{N} = \text{TiN}_2$
wurden einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Versuch I.

0.7649 g „Nitrid A“ wurden im Porzellanrohr 20 Minuten zur Rotglut, sodann 20 Minuten zur Weißglut erhitzt. Ein langsamer Strom vollkommen sauerstofffreien Stickstoffes wurde während des Erhitzens durch das Rohr geleitet.

Das tief indigoblaue Nitrid hatte eine gelbbraune Farbe angenommen. Einzelne goldglänzende Partikeln konnten in dem Reak-

¹ Ann. Chim. Phys. [5] 8, 24.

tionsprodukte wahrgenommen werden. Es wog nunmehr 0.7429 g. Eine Verflüchtigung des Nitrids als solches konnte nicht konstatiert werden. Es muß also ein Verlust an Stickstoff von $0.0220 \text{ g} = 2.85\%$ stattgefunden haben.

Versuch II.

Das Rohr wurde eine Stunde im Windofen zur Weißglut erhitzt. 0.5569 g „Nitrid A“ lieferten 0.5446 g eines braungelben Produktes. Verlust = $0.0223 \text{ g} = 3.93\%$.

Versuch III.

0.5232 g Nitrid verloren nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen zur Weißglut $0.0170 \text{ g} = 3.24\%$.

Aus diesen Versuchen kann vorläufig gefolgert werden, daß zwei Nitride des Titans existieren, von denen das eine bei Weißglut in eine niederere Stickstoffverbindung übergeht.

Verhalten des elementaren Titans bei Rotglut gegenüber Ammoniak. Seitdem MERZ¹ und PASCHKOWETZKY² die außerordentlich bequeme Darstellungsmethode des Magnesiumnitrids durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf glühende Magnesia kennen gelehrt haben, liegt es nahe, dieselbe auf die Darstellung anderer Nitride auszudehnen.

Leitet man trockenes Ammoniak über glühendes Titan, so bemerkt man keine Reaktion, wie sie sich durch eine intensive Glüherscheinung kundgibt, wenn man Ammoniak über erhitztes Magnesium leitet. Bei einem Versuche wurde elementares Titan³ eine Stunde im Ammoniakstrom zur höchsten erreichbaren Rotglut bei Anwendung eines schwer schmelzbaren Rohres erhitzt und sodann im Ammoniak erkalten lassen. Das Reaktionsprodukt, ein indigoblaues Pulver, wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu wiederholten Malen ausgekocht und auf diese Weise von seinem Kupfergehalt befreit.

0.9806 g des Nitrides lieferten beim Glühen 1.1036 g TiO_2 .

0.1531 g Nitrid lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 18.5 ccm N ($B = 746 \text{ mm}$, $t = 22^\circ$).

	Berechnet für TiN	für Ti_3N_4	Gefunden
Ti	77.41 %	72.00 %	67.52 %
N	22.59 „	28.00 „	13.44 „
	100.00 %	100.00 %	80.96 %

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3940.

² Journ. pr. Chem. 47, 89.

³ Zu diesem Versuche wurde ein Titanpräparat anderer Darstellung als dasjenige, dessen Analyse oben mitgeteilt ist, verwendet.

Das Nitrid wurde nochmals mit trockenem Ammoniak geglüht, in der Hoffnung, mehr Sauerstoff durch Stickstoff zu ersetzen, doch ohne Erfolg.

0.2071 g Substanz lieferten 25.2 cem N ($B = 752$ mm, $t = 20^{\circ}$) = 13.77%.

Die Erfahrung von FRIEDEL und GUÉRIN wird hiermit bestätigt, daß die Sauerstoffverbindungen des Titans einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden müssen, wie sie nur Porzellan vertragen kann, um vollständig im Ammoniakstrom in Nitrid überzugehen.

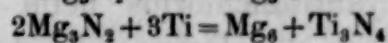
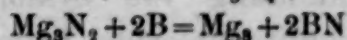
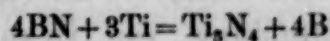
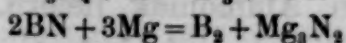
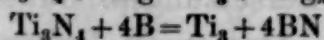
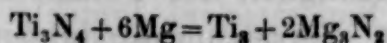
Es verdient bemerkt zu werden, daß das zu diesem Versuche benutzte elementare Titan sehr stark mit Oxyd verunreinigt war.

III. Ein Versuch, die relative Affinität des Stickstoffs zu Titan, Bor und Magnesium zu bestimmen.

Über die relative Affinität des Stickstoffs zu Titan, Bor und Magnesium ist bis jetzt sehr wenig bekannt. Nur auf das energische Verbindungsstreben des Stickstoffs zu diesen drei Elementen ist wiederholt hingewiesen worden. Außerdem wissen wir, daß es möglich ist, die Oxyde des Bors und Titans in Nitride durch Glühen im Ammoniakstrom überzuführen, während dieses mit dem Magnesiumoxyd nicht gelingt. Wenn man nun aus WINKLERS Versuchen über das Verhalten des Magnesiums gegenüber Titansäure den Schluß zieht, daß die Affinität des Sauerstoffs zu Titan größer ist als zu Magnesium, so kann mit Berücksichtigung des Umstandes, daß Titansäure durch Ammoniak, wenn auch bei sehr hoher Temperatur, in ein Nitrid übergeführt wird, gefolgert werden, daß die Affinität des Stickstoffs zu Titan stärker ist als zu Magnesium.

Zur weiteren Orientierung auf diesem Gebiete wurde folgender Versuch angestellt: Die sorgfältig getrockneten und feingepulverten Nitride wurden mit den Elementen in einem einseitig geschlossenen Hartglasrohr bis zu dessen Erweichen erhitzt. Als indifferente Atmosphäre wurde trockener Wasserstoff benutzt.

Die Gemenge wurden in den atomistischen Verhältnissen zusammengesetzt, wie sie in den weiter unten folgenden Reaktionsgleichungen gegeben sind, in der Erwartung, daß sich die eine oder die andere derselben vollziehen würde.



Das angewandte Bor war sorgfältig nach MOISSANS Vorschrift dargestellt worden. In keinem Falle wurde eine Reaktion beobachtet.

Es wäre voreilig, auf Grund dieser Versuche die Affinität des Stickstoffs zu Titan, Bor und Magnesium als gleich groß anzunehmen. Mehr Berechtigung hat der Satz: Bei lebhafter Rotglut ist die Affinität des Stickstoffs zu diesen drei Elementen ungefähr gleich groß.

IV. Versuche zur Synthese des Cyanstickstofftitans.

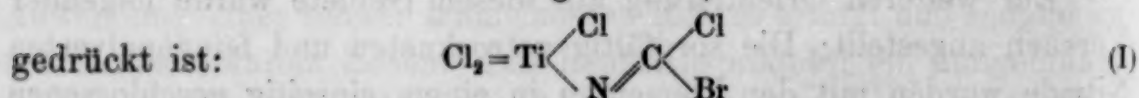
Bekanntlich hat WÖHLER¹ ein Additionsprodukt aus Chlorcyan und Titantetrachlorid erhalten. Eine analoge Verbindung entsteht, wenn man Bromcyan auf Titantetrachlorid einwirken läßt.

Titanchloridbromcyan.

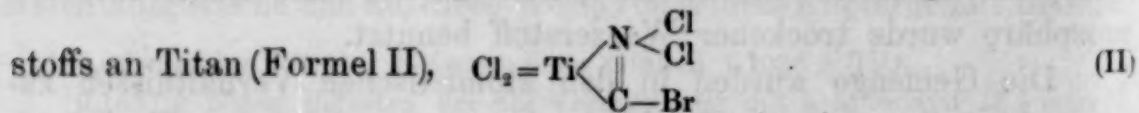
In der Kälte vereinigt sich Bromcyan nicht mit Titantetrachlorid. Erwärmt man jedoch das Gemisch gelinde auf dem Wasserbade, so findet alsbald Vereinigung zu einem Körper statt, der in prächtigen Krystallen von der Farbe des Goldchloridkaliums sublimiert. Dieser Körper verhält sich analog dem Titanchloridchlorcyan, namentlich in seinem Verhalten gegenüber trockenem Ammoniak, mit dem es ein ziegelrot gefärbtes Additionsprodukt bildet.

Es wurde erwartet, daß dieses Additionsprodukt beim Glühen in Ammoniak das Cyanstickstofftitan liefern würde, und daß man auf diese Weise einen Einblick in die Konstitution dieses Körpers gewinnen könnte; — man erhielt aber nur ein einfaches Nitrid, welches keine Spur Cyan enthielt.

Es erscheint mir möglich aus diesem Versuche einen Rückschluß auf die Konstitution des Bromcyanantitanchlorids zu ziehen. Dieser Körper enthält wahrscheinlich dreiwertigen Stickstoff und den Kohlenstoff nicht an Titan gebunden, wie es in Formel I ausgedrückt ist:



Nimmt man fünfwertigen Stickstoff an und Bindung des Kohlen-



so wäre die Entstehung eines Cyanstickstofftitans aus diesem Körper beim Glühen in Ammoniak wahrscheinlicher.

Einen fernerer Beweis für die Richtigkeit der Formel I wird die Auffindung von Cyanamid in den Zersetzungsprodukten des Bromcyanantitanchlorids beim Erhitzen in Ammoniak liefern. Das Entstehen von Cyanamid würde gleichzeitig darauf hindeuten, daß

¹ Lieb. Ann. 73, 219.

im Cyanstickstofftitan das Titan an die eine freie Valenz des Kohlenstoffes im Cyanmolekül $\text{—C}\equiv\text{N}$ gebunden ist.

Beim Überleiten eines Gemenges von Cyan und Stickstoff über glühendes elementares Titan erhielt ich ein amorphes, blauschwarzes Produkt. Dasselbe lieferte beim Erhitzen im trockenen Chlorstrom die charakteristischen Chlorcyantitanchloridkrystalle nebst Titantetrachlorid. Zur Aufklärung der Konstitution des Cyanstickstofftitans kann dieser Versuch nicht benutzt werden, da sich ebenso gut ein Cyanmolekül mit fünfwertigem als mit dreiwertigem Stickstoff mit den freien Valenzen des Titans verbinden kann.

Die amorphe Beschaffenheit des Reaktionsproduktes rührt wohl von der Gegenwart oxydischer Verunreinigungen und Anwendung nicht genügend hoher Temperatur her.

V. Überführung des „Nitrids A“ in ein Sulfid des Titans.

Aus den Untersuchungen von v. D. PFORDTEN¹ ist zu ersehen, daß die Sulfide des Titans in reinem Zustande nur mit großen Schwierigkeiten und unter Einhaltung der peinlichsten Vorsichtsmaßregeln zur gänzlichen Eliminierung des Sauerstoffes aus dem Schwefelwasserstoff dargestellt werden können. v. D. PFORDTEN hat das Disulfid des Titans im wesentlichen nach der Methode von EBELMEN durch Erhitzen eines Gemenges von Titantetrachlorid und Schwefelwasserstoff erhalten und daraus die niederen Sulfide dargestellt.

Da ich mich wiederholt persönlich von der Mühsamkeit der Darstellung eines vollkommen reinen Schwefelwasserstoffes überzeugt habe, und da mir die Auffindung einer bequemen Methode zur Darstellung irgend eines der Sulfide des Titans in größeren Mengen sehr wünschenswert erschien, so versuchte ich ein Titansulfid mit Umgehung der Benutzung von Schwefelwasserstoff darzustellen.

Ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr wurde etwa zu zwei Drittel seiner Länge mit dem „Nitrid A“ gefüllt und mit einem Wasserstoffapparat verbunden. Der dem Wasserstoffapparat nächstliegende Teil des Rohres wurde mit aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiertem Schwefel beschickt. Der mit dem Nitrid gefüllte Teil des Rohres wurde zum Glühen erhitzt, während gleichzeitig Schwefeldampf langsam mit Hilfe des Wasserstoffes durchgeleitet wurde. Auf diese Weise wurde das Nitrid rasch in ein deutlich krystallinisches, grauschwarzes Sulfid übergeführt. Die Analyse

¹ Lieb. Ann., 234, 257.

desselben ergab Zahlen, die annähernd auf Titansesquisulfid stimmten.

Die Auffindung einer bequemen Methode zur Darstellung eines Titansulfids wurde angestrebt, weil die Absicht besteht, dasselbe als Ausgangsmaterial für Reduktionsversuche zu benutzen. Es erscheint nicht unmöglich, das elementare Titan in reinem Zustande mit Ausschluss der Anwendung von Wasser zu erhalten, durch Einwirkung eines Schwermetalles, wie Kupfer, Silber oder Eisen auf das Titansulfid. Berücksichtigt man das hohe spezifische Gewicht der feuerflüssigen Sulfide dieser Schwermetalle, so wird die mechanische Sonderung des Titans, falls solches hierbei entsteht, wahrscheinlich.

VI. Existiert ein Titanchloroform?

Die Beantwortung dieser Frage ist von Interesse, weil dadurch die Stellung des Titans im periodischen System weiter charakterisiert wird, als es bis jetzt geschehen ist. Versuche zur Darstellung eines Titanchloroforms sind, soweit aus der Litteratur zu ersehen ist, nicht angestellt worden. 1866 erschien eine Arbeit von MERZ¹ über Titansäure, in welcher er unter anderem mitteilt, daß beim Erhitzen des Metalles in trockenem Chlorwasserstoff kein niederes Chlorid, sondern unter Erglühen direkt Tetrachlorid entsteht. Die Arbeit von FRIEDEL und LADENBURG² über Siliciumchloroform erschien ein Jahr später und anscheinend hat MERZ die Möglichkeit der Existenz eines Titanchloroforms gar nicht berücksichtigt.

Vorläufige qualitative Versuche ergaben folgendes Resultat: Wird elementares Titan in trockenem Chlorwasserstoff erhitzt, so tritt bei etwa 300° eine sehr schwache Glüherscheinung ein, die von lebhafter Wasserstoffentwicklung begleitet ist; flüchtige kondensierbare (Eiskühlung) Produkte treten nicht auf. Das schwarze Reaktionsprodukt entwickelt aus Wasser Wasserstoff; die hierbei entstehende braungelbe Flüssigkeit reduziert Goldchloridlösung, fällt aus Kupfersulfat Kupferchlorür und entfärbt sehr energisch Indigolösung. In seinen reduzierenden Eigenschaften erinnert es an das Titantrichlorid, in seinem Verhalten gegenüber Wasser an das Dichlorid von FRIEDEL und GUÉRIN; doch erwähnen diese Autoren unter den Eigenschaften des Dichlorides nicht eine bleichende Wirkung der wässerigen Lösung desselben.

¹ *Journ. pr. Chem.* 99, 176.

² *Lieb. Ann.*, 143, 118.

Es wurden nun einige quantitative Versuche und zwar in folgender Weise ausgeführt: Vollkommen trockener, zuletzt vermittelst Phosphorpentoxyd getrockneter Chlorwasserstoff wurde über elementares, vorher im Wasserstoffstrom entwässertes Titan geleitet. Die Gase wurden über konz. Kalilauge aufgefangen und gemessen.

I. 1.0550 g Titan nahmen um 0.4982 g = 47.22 % zu, während im Reaktionsprodukte 0.5717 g Cl gefunden wurden. Diese Differenz ist der Bildung von Titanetetrachlorid zuzuschreiben, wie vorsichtig auch immer erhitzt wird.

II. 1.0428 g Titan nahmen zu um 0.5051 g. Zunahme = 49.97 %. Das Rohr wurde in einem Luftbade erhitzt. Sobald die Temperatur auf 300° gestiegen war, begann lebhafte Wasserstoffentwicklung.

III. 0.2640 g Titan, in derselben Weise behandelt, zeigten keine Zunahme, sondern eine Abnahme von 0.0055 g. Das Reaktionsprodukt enthielt bloß 0.0368 g Cl. Es schied sich viel Titansäure in der Kalilauge des Azotometers ab. Volumen des Wasserstoffes = 70.33 ccm ($B=760$ mm, $t=0^{\circ}$). 1 g Ti lieferte mithin 266.4 ccm H.

IV. 0.2804 g Titan ergaben eine Zunahme von 0.0826 g. Im Reaktionsprodukte waren 0.1132 g Cl enthalten. Volum des entwickelten Wasserstoffes = 82.41 ccm ($B=760$ mm, $t=0^{\circ}$). 1 g Ti liefert mithin 290.0 ccm H.

V. Schliesslich wurde ein Titanpräparat, dessen Analyse auf Seite 83 mitgeteilt ist, der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoff unterzogen, um zu sehen, ob irgendwie stark abweichende Resultate erhalten würden. In der That lieferten 0.1858 g Titan bloß 21.38 ccm H ($B=760$, $t=0^{\circ}$).

VI. 10 g Titan wurden zwei Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff, welches durch Wasserstoff verdünnt war, bei 300° behandelt. Das Rohr war mit einer eisgekühlten Vorlage verbunden. Trotzdem konnte kein flüchtiges Produkt kondensiert werden. Während des Versuches wurde das Auftreten von Titanetetrachloriddämpfen beobachtet.

VII. Um über die Natur des Reaktionsproduktes einigen Aufschluß zu gewinnen, wurde dasselbe im Wasserstoffstrome zur Rotglut erhitzt. Es verhielt sich nicht identisch mit dem Dichlorid von FRIEDEL und GUÉRIN, da es nur teilweise sublimierte. Das Sublimat wurde von Wasser nicht zersetzt. —

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden:

1. Trockener Chlorwasserstoff reagiert bei 300° mit elementarem Titan unter Bildung eines gechlorten, nichtflüchtigen Produktes.

2. Ein flüchtiges Titanchloroform entsteht bei dieser, nach Analogie des Siliciums und Germaniums, wahrscheinlich günstigsten Temperatur nicht.

Freilich ist es möglich, daß Titanchloroform gleichzeitig mit Titantetrachlorid bei einer höheren Temperatur gebildet wird. Versuche in dieser Richtung sollen angestellt werden, sobald es gelingt reines Titan in größeren Mengen darzustellen. Durch fraktionierte Destillation größerer Mengen des Reaktionsproduktes wird es möglich sein, diese Frage endgültig zu entscheiden.

VII. Das Hydrosol der Titansäure.

Gelegentlich der Trennung der Titansäure von Eisenoxyd durch Ammoniumsulfid in weinsaurer Lösung wurde die Beobachtung gemacht, daß, wenn man eine schwefelsaure Titansäurelösung, die mit einer ungenügenden Menge Weinsäure versetzt ist, mit Ammoniak unvollkommen neutralisiert, die Titansäure fast frei von Eisenoxyd ausfällt. Nach längerem Auswaschen der auf diese Weise erhaltenen Titansäure nimmt sie eine gallertartige Konsistenz an.¹ Der Übergang in diese Modifikation wird durch Kochen mit Wasser beschleunigt. Auf Zusatz größerer Mengen Wasser geht die Gallerte in Lösung und kann durch Dialyse weiter gereinigt werden. Der Weg ist hiermit gezeigt, das Hydrosol der Titansäure auf eine leichte Art darzustellen. Eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure oder in Salzsäure wird mit Weinsäure und darauf mit Ammoniak bis zum Eintreten der alkalischen Reaktion versetzt. Bei der Dialyse dieser Flüssigkeit hinterbleibt im Dialysator das reine Hydrosol der Titansäure.

Kurz zusammengefaßt sind die Resultate der vorliegenden Arbeit folgende:

1. Das aus Titanfluorkalium durch Reduktion mit Natrium im Wasserstoffstrome gewonnene Produkt enthält, abgesehen von kleinen Mengen anderer Verunreinigungen, nicht nur Sauerstoff, sondern auch Wasserstoff. Ob ein Titanhydrid, Oxyhydrid oder einfache Absorption vorliegt, kann nicht entschieden werden, bevor chemisch reines Titan dargestellt ist.

2. Die Annahme, daß dieses Reduktionsprodukt ausschließlich

¹ Vergl. Beobachtung von AD. KNOP, GRAHAM OTTO, II, 2, 1001.

aus einer niedrigen Oxydationsstufe des Titans besteht, hat gegen sich die Thatsachen:

a) Dafs bis jetzt keine derartigen niederen Oxydationsstufen des Titans isoliert worden sind.

b) Der Schmelzpunkt des Titans liegt bei einer sehr hohen Temperatur, wie aus dessen Schwerlegierbarkeit mit Kupfer zu ersehen ist. Der Umstand, dafs das Reduktionsprodukt aus Titanfluorkalium nicht aus dem, bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur schmelzenden und siedenden Zink krystallisiert erhalten werden konnte, ist deshalb nicht ein direkter Beweis für seine oxydische Natur.

3. Es existieren wahrscheinlich zwei Nitride des Titans. Das höhere, indigoblaue Nitrid geht bei Weifsglut in ein bronzegelbes niederes und stabiles Nitrid über.

4. Das höhere Nitrid des Titans kann leicht durch Erhitzen zur Rotglut mit Schwefel im Wasserstoffstrom in ein krystallisiertes Sulfid des Titans übergeführt werden.

5. Ein Titanchloroform konnte bis jetzt nicht erhalten werden. In dieser Beziehung verhält sich das Titan analog dem Zinn. Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf elementares Titan entsteht ein gechlortes, nicht flüchtiges Produkt. Doch mufs nicht aufser Acht gelassen werden, dafs diese Reaktion auf der Gegenwart eines Titanoxydhydrides oder eines festen Titanhydrides im elementaren Titan beruhen kann.

Bei einer Anzahl schwieriger Versuche wurde ich in ausgezeichneter Weise von Herrn Studiosus FRANCK BLAKMARR unterstützt.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1894.

Über die Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin.

Von

E. A. SCHNEIDER.

In einer Abhandlung, betitelt „Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe“ unterwirft R. BRAUNS¹ die „Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der natürlichen Silikate“ von F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER² einer Kritik.

Als jüngerem Mitarbeiter von F. W. CLARKE fiel mir die Ausführung des experimentellen Teiles der Arbeit ausschliesslich zu. Ich beschränke mich deshalb in dieser Notiz, unbeeinflusst von irgend welcher Theorie, auf die Mitteilung experimenteller That- sachen.

1. Der bei den oben erwähnten Experimentaluntersuchungen benutzte Chlorwasserstoff war zwar nicht mit Phosphorpentoxyd getrocknet, aber immerhin genügend trocken zu nennen, wenn man die sonstigen Versuchsbedingungen, bei denen absoluter Ausschluss aller Feuchtigkeit nicht bewirkt werden konnte, berücksichtigt. Dieses wurde durch das Verhalten des Olivins gegenüber dem schwefel- säuretrockenen Chlorwasserstoff bestätigt; Olivin wird bekanntlich auf das leichteste von feuchter Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Nach 22stündigem Erhitzen im Chlorwasserstrom ging beim Auslaugen mit Wasser eine Menge Magnesium, die nur 1.47 % MgO entspricht, in Lösung; desgleichen 0.43 % Fe_2O_3 .

2. Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Magnesiasilikat, welches die Mg—OH-Gruppe enthält, muss Wasser gebildet werden, wenn Magnesiumchlorid entsteht.

3. Das im Verlaufe der Reaktion entstehende Wasser kann entweder durch den Chlorwasserstoffstrom fortgeführt werden, oder es verbleibt im Silikatmoleküle, indem es mit demselben eine che- mische Verbindung eingeht.

4. Diese Frage wurde quantitativ geprüft und zwar auf folgen- dem Wege:

¹ N. Jahrb. f. Mineral. (1894) 1, 205.

² Zeitschr. Krystallogr. 18, 390.

1.9936 g bei 120° getrockneter Serpentin¹ wurden drei Stunden lang im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 383—412° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mehrere Stunden in einem geschlossenen Gefäß mit absolutem Amylalkohol (über Natrium destilliert), der ein gutes Lösungsmittel für Magnesiumchlorid ist, digeriert, auf ein Gooch'sches Asbestfilter gebracht und sorgfältig mit absolutem Amylalkohol ausgewaschen. Das Filtrieren wurde so rasch als möglich besorgt, unter Anwendung von vermindertem Druck, um Wasseraufnahme aus der Luft zu verhindern.

Rückstand (120°)	1.8850 g
Mg (im Amylalkohol).	0.0649 „
		<u>1.9499 g</u>

0.0437 g Wasser sind also vom Chlorwasserstoffstrom fortgeführt worden.

Der Rückstand verlor beim Glühen 0.2887 g. Der Totalverlust von 0.3324 g entspricht mithin 16.77% auf 1.9936 g Ausgangsmaterial berechnet.

Dieser Mehrverlust (bei 120° getrockneter Serpentin enthielt 13.74% Wasser) ist dem Vorhandensein von nicht extrahiertem Magnesiumchlorid im Rückstand zuzuschreiben. Dieses wurde auch durch das Auftreten saurer Dämpfe beim Glühen und durch einen Kontrollversuch bestätigt.

Diese Versuchszahlen sind keineswegs als scharf zu bezeichnen; sie deuten aber entschieden einerseits auf eine Fortführung von Wasser durch den Chlorwasserstoffstrom, andererseits auf die Zurückhaltung und Aufnahme einer beträchtlichen Wassermenge durch den Silikatrest.

5. Um die Zuverlässigkeit des eben beschriebenen Versuches zu prüfen, wurde ein Kontrollversuch angestellt; und zwar wurden zwei Schiffe mit gleichen Mengen Serpentin gefüllt, Seite an Seite dieselbe Zeit im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 383—412° erhitzt und sodann wie unten beschrieben behandelt.

A. Schiff No. 1.

0.9857 g Serpentin wurde 3½ Stunden im trockenen Chlorwasserstoffstrom erhitzt; das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt. Man benutzte ein Anthracenfilter¹ zum Filtrieren.

In MgCl ₂ übergeführt	0.0586 g Mg
Rückstand (120°)	0.8537 „ „
		<u>0.9123 g Mg</u>
Verlust	0.0734 g H ₂ O = 7.44%

¹ Von Montville; derselbe, welcher bei den Versuchen von CLARKE und SCHNEIDER benutzt wurde.

¹ Das Anthracenfilter wird nach GOOCH folgendermaßen dargestellt: Eine alkoholische Lösung von Anthracen wird mit Wasser gefällt und das so erhaltene Anthracen anstatt des Asbests im Goochtiigel benutzt. Der Niederschlag kann später vom Filter durch Ausäthern befreit werden.

Der Rückstand (bei 120° getrocknet) verlor beim Glühen über dem Gebläse 0.1177 g H₂O = 13.78 %.

Offenbar hat also eine Wasseraufnahme von 0.0555 g stattgefunden, denn sonst würde er nur noch 0.0622 g Wasser enthalten. Im Ganzen sind also bei der Reaktion 0.1289 g Wasser = 13.07 % (auf das Ausgangsmaterial berechnet) vom Silikatrest zurückgehalten worden. Ob diese Wasseraufnahme sowohl während der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoff, als bei dem darauf folgenden Auslaugen mit Wasser stattfindet, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Zu Gunsten der Wasseraufnahme während der Behandlung mit Chlorwasserstoff kann auch der in 4. beschriebene Versuch gedeutet werden.

B. Schiff No. 2.

Dieselbe Menge Serpentin wurde ebenso lange als Inhalt des Schiffchens No. 1 im trockenen Chlorwasserstoffstrom erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit absolutem Amylalkohol vier Stunden bei 100° in einem geschlossenen Gefäße und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur digeriert. Der Amylalkohol hatte eine Menge Magnesiumchlorid aufgenommen, die 3.27 % Mg entsprach. Beim Auslaugen des Rückstandes mit Wasser gingen noch 1.49 % Mg als MgCl₂ in Lösung.

Mithin gingen bei diesem letzten Versuche 3.27 % Mg + 1.49 % Mg = 4.76 % Mg in Magnesiumchlorid über, während beim ersten Versuche 5.94 % Mg in Magnesiumchlorid verwandelt wurden. Und dennoch stand ein Schiffchen dicht neben dem anderen. Es ist hieraus zu ersehen, wie leicht die Resultate bei der Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffes auf Serpentin durch irgendwelche nebensächliche Umstände, z. B. verschiedene Korngröfse des Mineralpulvers, mehr oder weniger dichte Packung, geringe Temperaturunterschiede etc. beeinflusst werden. Wie schwierig es ist, den Gesamtgehalt an Magnesiumchlorid durch Amylalkohol zu extrahieren, wird durch diesen Kontrollversuch ebenfalls klar gestellt.

6. Es wurde nun versucht, die Grenze der Reaktion zwischen trockenem Chlorwasserstoff und Serpentin zu bestimmen.

1.9720 g Serpentin (bei 120° getrocknet) wurden 3 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt; das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand vermittelst eines Anthracenfilters von der Lösung getrennt. Das Anthracen wurde mit Äther ausgezogen und das Gewicht des Rückstandes bei 120° bestimmt. Dieser Rückstand wurde wiederum mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt; im übrigen wurde wie oben beschrieben verfahren.

Rückstand bei 120° getrocknet	1.7463 g
Mg in Lösung gegangen	0.1052 „
	1.8515 g
Verlust	0.1205 „ H ₂ O

1.7463 g (bei 120° getrocknet) 2 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt.

Rückstand bei 120° getrocknet 1.5814 g

Mg in Lösung gegangen 0.0663 „

1.6477 g

Verlust 0.0986 „ H₂O

1.5814 g (bei 120° getrocknet) 2 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt.

Rückstand bei 120° getrocknet 1.4542 g

Mg in Lösung gegangen 0.0501 „

1.5043 g

Verlust 0.0771 „ H₂O

1.4542 g (bei 120° getrocknet) 2 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt.

Rückstand bei 120° getrocknet 1.3429 g

Mg in Lösung gegangen 0.0434 „

1.3863 g

Verlust 0.0679 „ H₂O

1.3429 g (bei 120° getrocknet) 2 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt.

Rückstand bei 120° getrocknet 1.2185 g

Mg in Lösung gegangen 1.0483 „

1.2668 g

Verlust 0.0761 „ H₂O

Hier mußte der Versuch abgebrochen werden wegen Eintreten eines Unfalles.

Im Ganzen war Mg in Lösung gegangen 0.3133 g = 15.88% } auf das Ausgangs-
Der Gesamtverlust an Wasser betrug 0.4402 g = 22.32 „ } material bezogen.

Es hat also eine Wasseraufnahme von 8.58% stattgefunden.
Die Beobachtung, welche in 5A mitgeteilt wurde, erfährt hiermit eine Bestätigung.

Kurz zusammengefaßt sind die Resultate der vorliegenden Untersuchung:

1. Bei der Reaktion zwischen trockenem Chlorwasserstoff und Serpentin wird Wasser gebildet.

2. Ein Teil des gebildeten Wassers entweicht mit dem Chlorwasserstoff, ein anderer Teil wird vom Silikatrest zurückgehalten (4., 5A, 6.).

3. Der Silikatrest mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, verhält sich wie das ursprüngliche Serpentinmolekül: Wasser wird gebildet nebst Magnesiumchlorid. Ein Teil des sich bildenden Wassers wird vom Silikatrest zurückgehalten (6.), außerdem findet Wasseraufnahme statt.

4. Bei den Versuchen von CLARKE und SCHNEIDER wurde genügend getrockneter Chlorwasserstoff angewandt, um ihn als „trocken“ zu bezeichnen (1.).

5. Berücksichtigt man die große Menge des angewandten Chlorwasserstoffes im Verhältnis zu der sehr kleinen Menge des entweichenden Wassers, welches rasch vom Chlorwasserstoff weggeführt wird, so ist es fraglich, ob man die Wirkung eines derartigen Chlorwasserstoffes als diejenige eines feuchten Gases bezeichnen kann, wie es Herr BRAUNS in seiner Abhandlung thut.

Man vergleiche die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Magnesiumoxyd, wobei bekanntlich Magnesiumchlorid, nicht Oxychlorid gebildet wird.

Diese Arbeit wurde schon vor einigen Jahren in Washington begonnen, aber erst vor einiger Zeit zu Ende geführt. —

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1894.

Über den Einfluß der Hydratation auf die Löslichkeit.

Von

N. KURNAKOW.

Mit 2 Figuren im Text.

Aus dem Studium der Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes in Lösungen folgerten LE CHATELIER¹ und VAN'T HOFF² eine die Beziehung zwischen der Löslichkeit S irgend eines Salzes und seiner Lösungswärme Q ausdrückende Gleichung:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{S}{ART^2} Q \quad (1)$$

in welcher A das mechanische Wärmeäquivalent, R die Gaskonstante, T die Lösungstemperatur bedeuten.

Für ein anderes Hydrat desselben Salzes hätten wir:

$$\frac{dS_1}{dT} = \frac{S_1}{ART^2} Q_1 \quad (2)$$

Bei einer Temperatur, die dem Durchschnittspunkte der beiden Löslichkeitskurven entspricht, haben wir die Gleichheit von S und S_1 ; dividieren wir demnach die beiden Gleichungen (1) und (2), so erhalten wir:

$$\frac{\frac{dS}{dT}}{\frac{dS_1}{dT}} = \frac{Q}{Q_1}.$$

Das Verhältnis der Winkelkoeffizienten der Löslichkeitskurven wäre mithin in ihrem gemeinsamen Schnittpunkte gleich dem Verhältnisse der zugehörigen Lösungswärmen. Gewöhnlich ist die letztere (Q) für das höhere Hydrat größer als für das niedere, oder als für das wasserfreie Salz. LE CHATELIER zog daraus den Schluss, daß im Übergangspunkte O (siehe Fig. 1) die Winkelkoeffiziente der Löslichkeitskurven AB und CD beim Übergange vom höheren Hydrate zum niederen (resp. dem wasserfreien Salze) abnehmen müsse: dabei

¹ LE CHATELIER, *Récherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, p. 138—165.

² VAN'T HOFF, *Arch. néerland.* **20**, 53; vergl. OSTWALD, *Lehrb. allgem. Chem.* **1**, 1055.

bewegen sich die zu den Kurven in ihren Schnittpunkten gezogenen Tangenten im Sinne des Uhrzeigers.

Diese Veränderung der Kurvenrichtung zeigt uns, daß bei Temperaturen unterhalb des Übergangspunktes im Gebiete des sta-

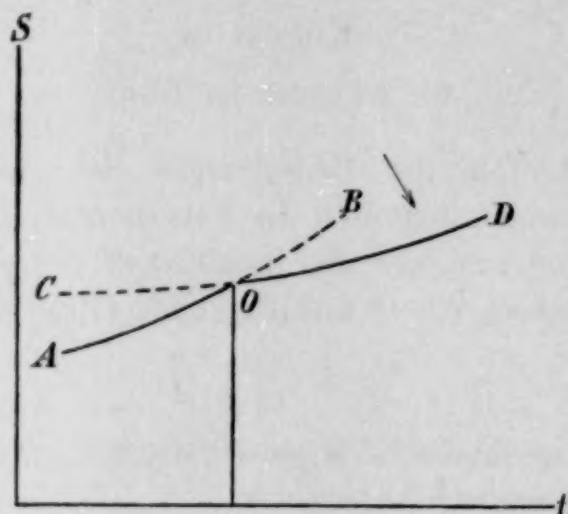
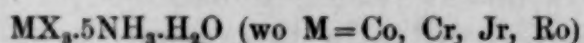


Fig. 1.

bilen Gleichgewichtes Verbindungen mit einer geringeren Anzahl von Krystallwassermolekülen und die wasserfreien Salze löslicher sein müssen als die entsprechenden höheren Hydrate. In der That ist eine derartige Regelmäßigkeit in allen eingehend untersuchten Fällen der Löslichkeit wasserhaltiger Salze konstatiert worden, wie z. B. bei Na_2SO_4 (LOEWEL), CaSO_4 (MARIGNAC, LE CHATELIER), CaCl_2 und $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ (ROOZEBOOM) u. a.

Beim Studium der zusammengesetzten Metallbasen fand ich jedoch, daß eine ganze Reihe von Körpern in ihren Löslichkeitsverhältnissen der oben ausgesprochenen Regel nicht Folge leistet. So sind z. B. die Halogensalze und die Nitrate der Roseopentamminsalze von Kobalt, Chrom, Iridium und Rhodium

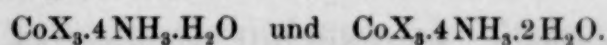


bedeutend löslicher als die entsprechenden wasserfreien — die sog. Purpureosalze $\text{MX}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

Die Daten, welche die Löslichkeit der besser studierten Roseo- und Purpureopentamminsalze der einbasischen Säuren betreffen, sind auf der folgenden Tabelle vergegenwärtigt, wobei Zahlen verschiedener Beobachter von mir auf 100 Teile Wasser bezogen sind. Bei nicht besonders angegebener Temperatur ist die Zimmertemperatur anzunehmen.

	Kobalt	Iridium	Chrom	Rhodium
Chloride.				
Purpureo = $\text{MCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	11.5°—0.392 ¹	0.65 ⁵	16.0°—0.65 ⁶	15.0°—0.56 ⁹
Roseo = $\text{MCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.1°—20.84 ¹	ca. 70.0 ⁵	sehr leicht löslich ⁷	—
Bromide.				
Purpureo = $\text{MBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	16.0°—0.188 ²	0.28 ⁵	zieml. schwer löslich ⁸	weniger als 0.56 ⁹
Roseo = $\text{MBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zieml. leicht löslich ³	16.0°—25.0 ⁵	sehr leicht löslich ⁷	leicht löslich ¹⁰
Nitrate.				
Purpureo = $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{NH}_3$	16.0°—30.6 ⁴	0.29 ⁵	—	sehr schwer löslich ¹⁰
Roseo = $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.0°—20.0 ³	10.0 ⁵	zieml. leicht löslich ⁷	zieml. leicht löslich ¹⁰

Die Jodüre der Pentamminreihe sind nicht mit entsprechender Vollständigkeit studiert worden, doch schließt sich ihre Löslichkeit, so weit bekannt, derselben Regelmäßigkeit, wie sie bei Chloriden und Bromiden konstatiert ist, an: so ist beispielsweise nach JÖRGENSEN¹¹ und CHRISTENSEN¹² $\text{CrJ}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ löslicher als $\text{CrJ}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Ähnliches trifft man auch bei der Vergleichung der von VORTMANN¹³ dargestellten Halogensalze der Tetramminreihe:



100 Teile Wasser lösen bei 20° 2.5 Teile des Purpureosalzes $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,¹⁴ während das entsprechende Roseosalz

¹ FR. ROSE, *Untersuchungen über ammoniakalische Kobalt-Verbindungen*, S. 47—49.

² JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 19, 53.

³ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 31, 51, 62, 63.

⁴ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 232.

⁵ PALMAER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2097.

⁶ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 20, 116.

⁷ CHRISTENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 29, 34, 41.

⁸ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 25, 84. Das Bromsalz der Chrompentamminpurpureoreihe ist schwerer löslich, als das entsprechende Chlorid, leichter jedoch als $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, seine Löslichkeit liegt infolgedessen zwischen 0.2 und 0.6 (auf 100 Teile Wasser bezogen).

⁹ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 27, 442, 464.

¹⁰ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 34, 396, 400.

¹¹ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 25, 93.

¹² CHRISTENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 38.

¹³ VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1877) 10, 154, 1451; (1882) 15, 1890.

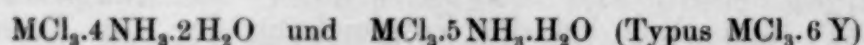
¹⁴ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 213.

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sehr leicht löslich ist.¹ Ebenso ist nach der Beobachtung von JÖRGENSEN² das wasserfreie Nitrat der Kobaltotriamminreihe unlöslich in kaltem Wasser, beim Stehen, oder beim Erwärmen mit Wasser hydratiert es allmählich unter Bildung des leicht löslichen und zerfließlichen $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Somit führt die Bindung des Wassers in den besprochenen Salzen zur Vergrößerung, die Entziehung desselben zur Verringerung der Löslichkeit der Substanz — im vollkommenen Gegensatze zum oben Ausgesprochenen bezüglich der Hydrate mit dem sogenannten Krystallwasser.

Es ist bemerkenswert, daß eine Veränderung in der Löslichkeit der zusammengesetzten Metallsalze beim Hydrationsprozesse Hand in Hand mit einer Veränderung in der chemischen Beweglichkeit der Halogene und der Säurereste geht.

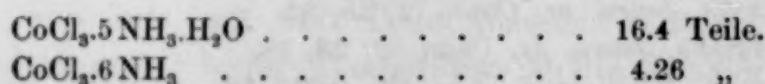
Bekanntlich bedingt die Bindung des Wassers bei komplexen Halogensalzen eine Vergrößerung der Anzahl der zur Wechselwirkung mit Silbersalzen fähigen Halogenatome, während eine Veränderung im entgegengesetzten Sinne durch den Vorgang der Wasserabspaltung hervorgebracht wird. So treten z. B. in den Roseverbindungen:



¹ Die Tetramminsalze, $\text{MX}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entstehen aus denen der Pentamminreihe $\text{MX}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ durch Ersatz eines Ammoniakmoleküles durch Wasser. Ein derartiger Ersatz wirkt gewöhnlich begünstigend auf die Löslichkeit, wie aus der Zusammenstellung der von mir berechneten Ergebnisse von JÖRGENSEN (*Journ. pr. Chem.* [2] 31, 74; 42, 213; *Diese Zeitschr.* 5, 296) leicht zu ersehen ist:

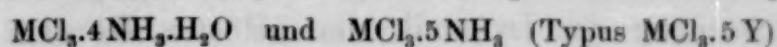
	100 Teile Wasser lösen vom			
	Co-Salze		Cr-Salze	
Purpureopentamminsalze, $\text{MCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. . .	11.5°	0.392 Tl.	16.0°	0.65 Tl.
Purpureotetramminsalze, $\text{MCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	20°	2.5 „	15.0°	6.37 „
Roseopentamminsalze, $(\text{M} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.	17.2°	1.05 „	—	—
Roseotetramminsalze, $(\text{M} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	—	2.8 „	—	—

Analoge Beziehungen beobachtet man beim Vergleich der Roseopentammin- und der Luteoverbindungen; nach meinen Beobachtungen (s. u.) lösen 100 Teile Wasser von 0°:

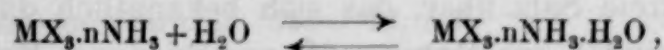


² JÖRGENSEN, *Diese Zeitschr.* 5, 186—187.

sämtliche Halogenatome mit größerer oder geringerer Leichtigkeit in Wechselwirkung, wogegen in den entsprechenden Anhydroformen:



nur $\frac{2}{3}$ vom Gesamtquantum in einem aktiven Zustande sich befinden; dementsprechend ist auch die Löslichkeit der letzteren Körper bedeutend herabgedrückt. Das Hydratwasser der Roseosalze kann in Bezug auf die chemischen Reaktionen mit dem Konstitutionswasser der Phosphorsäuren und ähnlicher Substanzen verglichen werden — andererseits nach seinem äußeren Verhalten, wie z. B. nach der Leichtigkeit der Abspaltung, unterscheidet es sich wenig vom gewöhnlichen Krystallwasser, und wurde aus diesem Grunde häufig mit dem letzteren verwechselt. Beispielsweise wurden die Chloride und Nitrate der Purpureo- und Roseopentamminsalze lange Zeit hindurch zu derselben Reihe gezählt. BRAUN, GIBBS und PORUMBARU hielten den bei der Einwirkung des Natriumpyrophosphates auf erwärmte Lösungen der Purpureopentamminsalze entstehenden Niederschlag $(\text{Co} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{NaP}_2\text{O}_7)_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ für eine Purpureo-Verbindung, bis JÖRGENSEN¹ die Bildung dieses Körpers für eine der charakteristischsten Reaktionen der Roseosalze ansprach etc. Der Grund davon liegt in der Leichtigkeit des Überganges von den Anhydro- zu den Hydratformen und vice versa. Die Lösungen von Halogen- und Salpetersäureverbindungen der Roseoreihe zersetzen sich leicht unter Abscheidung der schwer löslichen Purpureoverbindungen, umgekehrt tritt beim Stehen, oder beim Erwärmen, der Lösungen letzterer Substanzen eine Anlagerung der Elemente des Wassers und Bildung der entsprechenden Roseosalze ein. Es ist in der Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Hydrate und dem Anhydride zu konstatieren, abhängig von der Zeit, der Konzentration und der Temperatur:



ähnlich den Beziehungen zwischen den Laktone und den entsprechenden Oxysäuren.²

Die Komplexe des zusammengesetzten Salzes zeigen bis zu einem gewissen Grade eine Stabilität, nicht nur in festem, sondern auch in gelöstem Zustande, wobei die Reaktionen der Bindung und die der Abspaltung von Wasser mehr oder weniger langsam vor sich

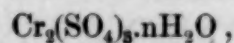
¹ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 252; 31, 86.

² Vergl. HJELT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 1236; HENRY, *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 96.

gehen und der Beobachtung zugänglich werden. Die nähere Untersuchung der genannten Umwandlungen bietet ein großes Interesse für die Erforschung der Dynamik des gelösten Körpers im allgemeinen, sowie derjenigen der Salzhydrate im besonderen dar.

Der Verlauf der Hydratation der Anhydride ist für gewöhnlich ein so rascher, daß es nicht gelingt, die den Anhydroformen entsprechenden Lösungen zu bekommen; wo es jedoch möglich ist, da finden wir, daß zwischen der Löslichkeit verschiedener Hydrate dieselben Beziehungen bestehen, wie bei den Metallammoniakverbindungen, d. h. die Abspaltung des Konstitutionswassers vermindert die Löslichkeit der Substanz im Wasser (und umgekehrt).

Zahlreiche Beispiele können aus dem Gebiete der anorganischen sowohl wie der organischen Verbindungen zur Unterstützung des gesagten vorgeführt werden. Besonders bemerkenswert sind in dieser Beziehung die Hydrate des Chromisulfates:



wo $n = 2(1\frac{1}{2}), 6, 8, 11, 15, 18$ gleich sein kann.

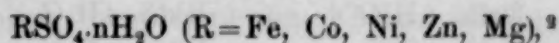
Das violette Salz mit 18 Wassermolekülen ist in Wasser leicht löslich und enthält die Schwefelsäurereste in chemisch-beweglichem Zustande. Durch Abspalten des Wassers bei 90° und 100° kamen RECOURA¹ und ÉTARD² zu grünen Verbindungen, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in welchen der SO_4 -Rest der Wechselwirkung mit Baryumsalzen unfähig war. Die erste von diesen Substanzen ist in Wasser leicht löslich, die zweite löst sich langsam und allmählich mit dem Gange der Hydratation. Beim Stehen nehmen die grünen Lösungen nach einer gewissen Zeit eine violette Färbung an und zeigen die gewöhnlichen Reaktionen der schwefelsauren Salze. Beim Glühen geht die ÉTARDSche Verbindung $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in das wasserfreie Salz über, das sich bekanntlich durch Unlöslichkeit und Passivität in Bezug auf verschiedene Reagentien auszeichnet.³

¹ RECOURA, *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7—8, 200; *Compt. rend.* 113, 857.

² ÉTARD, *Compt. rend.* 84, 1089.

³ Zwischen dem wasserfreien $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und der grünen Verbindung von ÉTARD, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, müssen intermediäre Hydrate existieren, die das Wasser viel leichter zu binden im stande sind, als dieses dem ersteren Salze eigen ist. Darauf weisen die Beobachtungen von KLOBB (*Bull. Soc. Chim.* [1893] 9—10, 668) hin, der ein Hydrat mit $1\frac{1}{2}$ (oder 2) Molekülen Wasser aus den Produkten der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf wasserfreien Alaun ausschied.

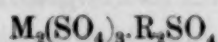
Ganz auf dieselbe Art und Weise bewirkt die Abspaltung des Wassers bei Sulfaten des Eisen-¹ und Aluminiumoxydes, $M_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, und bei Vitriolen:



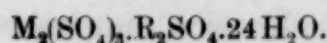
neben der Überführung derselben in niedere Hydrate und wasserfreie Verbindungen, den Verlust des Löslichkeitsvermögens, welches nur bei umgekehrter Hydratation wieder auftritt.

Von der geringen Löslichkeit des Kiserits, $MgSO_4 \cdot H_2O$, wird in der Technik schon seit langer Zeit Gebrauch gemacht zum Zwecke der Abscheidung des Kaliumchlorids aus den Salzgemischen des Stassfurter Lagers.

Ähnliche Eigenschaften weisen die Anhydroformen der Doppelsalze der gemeinsamen Formel:



auf, die den Aluminium-,³ Chrom-⁴ und Eisenalaunen⁵ entsprechen:



Nach den Angaben von RECOURA⁶ erhält man durch Trocknen von Chromalaun bei 110° ein Zwischenprodukt, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 5H_2O$, das analog dem Salze von ÉTARD, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, sehr langsam in Lösung übergeht. Die so erhaltene grüne Lösung enthält das Kaliumsalz einer komplexen Chromo-Schwefelsäure, in welcher weder das Chrom noch die Schwefelsäure durch gewöhnliche Reagentien nachweisbar sind.⁷

¹ LACHAUD ET LEPIERRE, *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7—8, 356; *Compt. rend.* 114, 915 [$Fe_2(SO_4)_3$].

² ÉTARD, *Compt. rend.* 87, 502 (Salze $RSO_4 \cdot H_2O$); KLOBB, *Compt. rend.* 114, 836; 115, 230 (wasserfrei Salze RSO_4).

³ SALM HORSTMAR, *Journ. pr. Chem.* 52, 319.

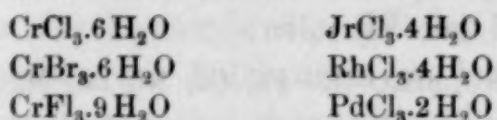
⁴ KLOBB, *Bull. Soc. Chim.* (1893) 9—10, 664. Chromkalialaun verliert das Wasser bei 300—350°, ist dann jedoch noch löslich im Wasser; beim Erhitzen über 350° geht derselbe ohne merklichen Gewichtsverlust in eine unlösliche Form über (LOEWEL, *Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 320).

⁵ LACHAUD ET LEPIERRE, *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7—8, 356.

⁶ RECOURA, *Compt. rend.* 114, 477.

⁷ Nach den Beobachtungen von LAPRAIK (*Journ. pr. Chem.* [2] 47, 313) löst sich das wasserfreie Chromioxalat, erhalten durch Trocknen des zerfließlichen $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, nur nach dem Stehen mit Wasser. Ohne Zweifel werden durch die nähere Untersuchung der Anhydroformen der Eisen- und Chromoxyddoppeloalate dieselben Eigentümlichkeiten in den Löslichkeitsverhältnissen u. s. f. aufgedeckt werden, die den Sulfaten dieser Metalle eigen sind.

Die Halogensalze des Chroms und der Platinmetalle (Iridium, Rhodium, Palladium) in der Hydratform:



sind im Wasser leicht löslich, während sie in wasserfreiem Zustande unlösliche und inerte Körper vorstellen.

Analoge Beziehungen beobachtet man beim Studium der Anhydride der Arsen-, Tellursäure, sowie der Salze der Metawolframsäure, Tetratellursäure etc.

Bei den Kohlenstoffverbindungen ist die Geschwindigkeit der Hydratation eine verhältnismäßig geringe, deshalb ist in diesen Fällen die Bildung der selbständigen Lösungen der Anhydroformen leicht bei ganzen Klassen der Verbindungen zu verfolgen.

Als prägnanteste Beispiele hierfür sind die Anhydride der ein- und zweibasischen Säuren, die Laktone und die Oxyde anzuführen. Die Säureanhydride sind für sich nur sehr wenig im Wasser löslich; sie zeigen hierbei Reaktionen, die sie von den entsprechenden Säuren unterscheiden, so übt z. B. nach N. MENSCHUTKIN¹ eine frisch bereitete Lösung des Essigsäureanhydrids keine Wirkung auf Lakmus aus.

Nicht ohne Interesse ist ferner der Umstand, daß die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkte und der Löslichkeit in dieser Klasse der Verbindungen gerade entgegengesetzt derjenigen ist, die für gewöhnlich als charakteristisch für die übrigen anerkannt wird: die geringere Löslichkeit kommt hier den Anhydriden zu — Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, oder deren Schmelzpunkt unter dem der entsprechenden Säuren liegt.

Die ersten Glieder aus der Reihe der Laktone (Butyro- und Valerolakton) mischen sich in allen Verhältnissen mit Wasser, analog den ihnen entsprechenden γ -Oxysäuren, Laktone jedoch, diejenigen von der γ -Oxycaprinsäure, α -Äthyl- γ -oxybuttersäure, α -Äthyl- γ -oxyvaleriansäure und anderen Säuren mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen, zeigen gewöhnlich eine beschränkte Löslichkeit (mit einem charakteristischen Minimum).

Derartige Beziehungen findet man auch beim Vergleich der

¹ N. MENSCHUTKIN, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* (1886) 18, 361. Das Anhydrid der β -Methylglutarsäure reagiert gleichfalls neutral (KOMNENOS, *Lieb. Ann.* 218, 150).

Oxyde¹ mit den Glykolen, ungesättigter Säuren der Akrylreihe mit den entsprechenden gesättigten β -Oxysäuren, ebenso wie der Fumar- resp. Akonitsäure mit der Äpfel- resp. Citronensäure etc.

In allen oben besprochenen Fällen ist der der Erhöhung der Temperatur im System entsprechende Übergang der Hydrate in die Anhydride stets von demselben Wärmeeffekte begleitet, der bei der Abspaltung der Moleküle des Krystallwassers stattfindet — Wärme wird gebunden. Die Untersuchungen von LUGININ,² OSSIPOFF,³ STOHMANN⁴ liefern uns zahlreiche, diesen Satz unterstützende Beispiele.

Wir schliessen daraus, dass dieser Übergang dem Gesetze vom kleinsten Zwang für reversible Prozesse (von VAN'T HOFF und LE CHATELIER) Folge leistet. Wenn auch nicht alle Hydratations- und Dehydratationsprozesse unmittelbar für sich vor sich gehen, so sind diese Umstände den sogenannten passiven Widerständen des Systems zuzuschreiben, die nicht nur die Reaktion bedeutend verlangsamen, sondern dieselbe sogar vollständig verhindern können.

Es ist bemerkenswert, dass die Verringerung der Löslichkeit bei der Ausscheidung des Wassers aus den organischen Säuren gleichzeitig von einer Abnahme in der Aktivität der letzteren begleitet wird. Die dabei resultierenden Anhydride und Laktone sind neutrale, den Strom schlecht leitende (also nicht dissoziierte) Substanzen. Es wiederholen sich hier augenscheinlich dieselben Beziehungen, wie die von uns oben bei zusammengesetzten Metallsalzen beobachteten und besprochenen.

Unter der grossen Anzahl der Hydratverbindungen mit dem Konstitutionswasser sind jedoch Körper vorhanden, deren Löslich-

¹ Vergl. die Eigenschaften der Oxyde des Propylens, des Trimethyläthylens (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **14**, 360), der Hexylene, der Dioxyde, des Diallyls, des Diisobutylens (S. PRZIBYTECK, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **17**, 139; **19**, 538) u. a. Die Löslichkeit der Oxyde, entsprechend dem Pentamethylen- und γ -Pentylenglykole (N. DEMJANOW, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **22**, 388; LIPP, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2567) nimmt ab mit dem Wachsen der Temperatur (Analogie mit den Laktonen).

² W. LUGININ, *Ann. Chim. Phys.* [6] **23**, 179, 230 (Die Bildungswärme der Anhydride zweibasischer Säuren; Umwandlung der Citronensäure in die Akonitsäure).

³ J. OSSIPOFF, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **22**, 320; **26** [2], 15 (Hydrationswärme der Malein- und Citrakonsäureanhydride).

⁴ STOHMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 334; **10**, 410. Die Spaltung der Glykolsäure in Glykolid und Wasser bildet ebenfalls einen endothermischen Prozess, wenn auch der Vorgang von einem sehr kleinen Wärmeeffekt begleitet wird (FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 221.)

keit von der eben betonten Regelmäßigkeit abweicht. Es ist bezeichnend, daß diese Abweichungen an Körpern beobachtet werden, die zu bestimmten Gruppen der Verbindungen gehören, die ersteren deshalb mit den Eigentümlichkeiten des molekularen Baues letzterer im Zusammenhange stehen. Hierher wären zu zählen die folgenden Anhydroformen: das schwefelsaure Kobaltsalz der Purpureoreihe $(\text{Co}\cdot 5\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ¹, einige Anhydride der mehrwertigen Alkohole, z. B. Mannid, Mannitan, Dulcid, Dulcitan², außerdem das Hydantoin, Acetonylharnstoff, Parabansäure, Glykocyamidin und andere cyklische Derivate des Thioharnstoffs und des Guanidins, die durch Wasserabspaltung aus der Karboxyl- und der Amidgruppe entstehen. Alle diese Körper sind im Wasser leichter löslich, als die entsprechenden Hydratverbindungen (Sulfate der Roseosalze, mehrwertige Alkohole, Uraminsäuren) — also in Übereinstimmung mit der oben abgeleiteten Regel für Salze mit dem sogenannten Krystallwasser.

Es ist zur Zeit unmöglich, wegen Mangel an thatsächlichem Material (bezw. Löslichkeitskurven, Lösungswärmen etc.) einen allgemeinen Aufschluß über den in den meisten Fällen verschiedenen Einfluß der beiden Grenzformen des Wassers³ — des Konstitutionswassers einerseits, des Krystallwassers andererseits — auf die Löslichkeit zu geben; die Gründe davon können für verschiedene Gruppen der chemischen Verbindungen selbst verschieden sein. Für schwefelsaure Chromsalze und ähnliche Körper steht die Verringerung in der Löslichkeit scheinbar mit der Komplikation des Moleküls des zusammengesetzten Salzes bei der Wasserabspaltung im Zusammenhange.

Die bedeutende Unbeständigkeit der halogen- und salpetersauren Salze der Roseoreihe im Vergleiche zu den Purpureosalzen führt zu der Annahme, daß die Löslichkeitskurven der ersteren dem labilen Zustande des gelösten Körpers entsprechen bei den Temperaturen oberhalb des Übergangspunktes, oder des Durchschnitts-

¹ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **31**, 268.

² Hierher gehört aller Wahrscheinlichkeit nach auch das volle Anhydrid des Erythrit (Erythrendioxyd) von PRZYBYTEK (*Über die organischen Dioxyde* [russ.], St. Petersburg 1887, p. 13).

³ Der Unterschied zwischen dem Krystallisations- und dem Konstitutionswasser liegt hauptsächlich in der ungleichen Umwandlungsgeschwindigkeit der Hydrat- und der Anhydroformen in gelöstem Zustande. Im ersten Falle ist die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr groß, im letzteren gehen die Umwandlungen verhältnismäßig langsam vor sich.

punktes der Lösungskurven zweier Salze von verschiedenem Wassergehalte (Fig. 1, Zweig OB).

Die Existenz derartiger Gleichgewichtszustände zeigte besonders klar ROOZEBOOM¹ an den Hydraten des Thoriumsulfates. Man könnte glauben, daß die Gegenwart des Konstitutionswassers die Trägheit des Systems unterhält und die Möglichkeit des Vorhandenseins desselben weit über die Grenze des Übergangspunktes hinaus bedingt.

In der That zeigt eine Lösung von $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die leicht $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ausscheidet, in vielen Beziehungen eine Analogie mit den labilen übersättigten Lösungen der höheren Hydrate in Bezug auf die niederen. In diesem Falle müssen die entsprechenden Löslichkeitskurven so gerichtet sein, daß eine Möglichkeit des Durchschnittspunktes im vorausgesehenen Übergangspunkte bei verhältnismäßig niederen Temperaturen auftrete.

Die von mir angestellten Beobachtungen über die Löslichkeit von $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ sind in guter Übereinstimmung mit dieser Annahme, und zeigen, daß im untersuchten Temperaturintervalle die Winkelkoeffizienten der Löslichkeitskurve des Roseopentamminsalzes größer sind als die der entsprechenden Purpureo-Verbindung.

Bei diesen Bestimmungen habe ich den etwas modifizierten v. MEYER'schen² Apparat gebraucht, in welchem die Auflösung und das Filtrieren der erhaltenen Lösung bei derselben Temperatur in einem durch die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten (Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol) erhitzten Raume bewerkstelligt wurde. Ein automatischer, von einer kleinen Turbine in Bewegung gesetzter Rührer war in dem Apparate angebracht und bewirkte ein Umrühren während der Auflösung.

Beim Bestimmen der Löslichkeit von $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei den Temperaturen oberhalb des Nullpunktes, mußte die Lösung möglichst rasch vom Überschusse des unaufgelösten Salzes getrennt werden, da anderenfalls die Lösung schon im Verlauf von wenigen Minuten ein beträchtliches Quantum von $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ausscheidet. Die Durchschnittswerte der Beobachtungen für $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ und $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

¹ BAKHUIS ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 198.

² VICTOR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 998.

100 Teile Wasser lösen Teile:

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$			$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$		
Bei	0°	0.232	Bei	0°	16.41	Bei	0°	4.26
"	34.1°	0.717	"	16.2°	24.58	"	34.3°	10.10
"	46.6°	1.031	"	16.9°	24.87	"	46.4°	12.74
"	64.3°	1.716						

Oberhalb 16.9° war es nicht gelungen, die Löslichkeit von $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu verfolgen, da die Lösungen sich sehr leicht zersetzen. Für einige Temperaturen sind die Löslichkeiten der genannten Salze schon von FR. ROSE¹ bestimmt worden — auf 100 Teile Wasser umgerechnet lauten die bezüglichen Daten:

100	Teile Wasser lösen bei	11.5°	0.39	Teile	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$
100	"	"	"	10.1°	20.84
100	"	"	"	12.0°	6.07
					$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
					$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

Vergleicht man diese Größen mit den aus meinen Versuchen

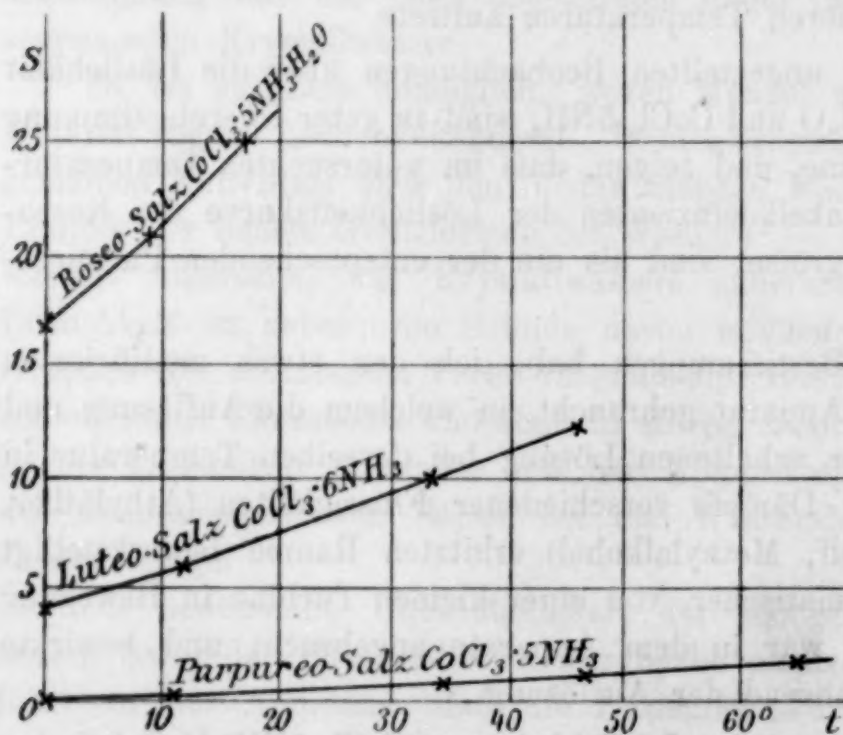


Fig. 2.

abgeleiteten, so findet man eine gute Übereinstimmung, wie aus der graphischen Darstellung (Fig. 2), nach der die Löslichkeitskurven der besprochenen Substanzen nahezu gerade Linien sind, leicht zu entnehmen ist.

Andererseits sehen wir, daß der Winkelkoeffizient der Kurve des Roseosalzes bedeutend größer ist, als der entsprechende Wert für $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Somit muß der als Schnittpunkt der Löslichkeitskurven definierte Übergangspunkt niederen Temperaturen entsprechen.

¹ FR. ROSE, *Untersuchungen über ammoniak. Kobalt-Verbindungen*, S. 47—49.

St. Petersburg. Chemisches Laboratorium des Berg-Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1894.

Über die Lösungen des grünen Chromchlorids $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Von

A. PICCINI.

Nach den neuen Theorien der Lösungen erregt besonderes Interesse der Zustand, in dem sich die in den Mineralsalzen enthaltenen Halogene, oder halogenen Säurereste befinden, welche keine Reaktion mit den für sie charakteristischen Reagentien geben. Vorläufig habe ich den Fall des grünen Chromchlorids studiert, da er, wegen seiner Einfachheit, besonders geeignet ist, zu zeigen, unter welchen bestimmten Bedingungen das Chlor ganz oder teilweise durch Silbersalze fällbar ist, und mit welchen anderen Eigenschaften diese Erscheinung in Verbindung steht.

Bekannt ist, daß die wässrige Lösung des grünen Chromchlorids anfangs nur zwei Drittel des Chlors an Silbernitrat abgibt; das andere Drittel scheidet sich nach und nach ab, wenn man die nötige Menge salpetersauren Silbers hinzufügt, wobei aber die grüne Farbe allmählich in violett übergeht. Im Einklang mit dieser Erscheinung steht die andere, daß die durch das grüne Chlorid hervorgerufene Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers geringer ist, als die durch das violette Salz erzeugte,¹ gleichsam, als ob letzteres eine größere Anzahl Ionen enthalte. Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösung beider Chloride bestärkt uns in dieser Annahme, und gestattet auch Schritt für Schritt die Umwandlung des grünen Chlorids in violettes zu verfolgen² und aus der vermehrten Leitfähigkeit die Menge des grünen Salzes, welches sich in violettes umwandelt, zu berechnen.

Auch das schwefelsaure Chromoxyd zeigt in seinen grünen und violetten Modifikationen ähnliche Verhältnisse: aus wässrigen Lösungen des violetten Salzes fällt Chlorbaryum sämtliche SO_3 aus; aus den Lösungen des grünen Salzes hingegen nur einen Teil. Die quantitativen Versuche haben hier bis jetzt noch nicht, wie bei den Chloriden, zu exakten Resultaten geführt; aber es unterliegt keinem Zweifel, daß die Erscheinung von gleicher Art ist.

¹ *Gazz. chim.* 22, 375. — *Journ. russ. phys. chem. Ges.* [2] 25, 1.

² *Journ. russ. phys. chem. Ges.* [2] 25, 1.

In Bezug auf das grüne Chromchlorid habe ich konstatiert, daß nicht nur das salpetersaure Silber, sondern auch andere Silbersalze, wie das schwefelsaure, milchsäure und essigsäure, aus seinen wässerigen Lösungen im ersten Augenblick nur zwei Drittel des Chlors fällen; die Flüssigkeit, unter der Hand einen Stich ins violette annehmend, fährt für längere Zeit fort, sich zu trüben. Ein einziges Silbersalz macht eine Ausnahme: das Fluorsilber. Fügt man zu einer wässerigen Lösung des grünen Chromchlorids eine wässrige Lösung von Fluorsilber, so erhält man einen Niederschlag von Chlorsilber, der sich bald zu Flocken zusammenballt und absetzt, während die überstehende Flüssigkeit, auch wenn sie sofort filtriert wird, auf unbestimmte Zeit grün bleibt und sich nicht mehr trübt, selbst wenn ein Überschufs von Fluorsilber zugegen ist. Dieses Verhalten führte zu der Annahme, daß das Fluorsilber sofort alles Chlor aus den Lösungen des grünen Chromchlorids ausfällt: eine Annahme, welche durch das gefundene Gewicht des ausgefallten Chlorsilbers bestätigt ward:

I. 0.9118 g grünen Chromchlorids ergaben 1.4600 g Chlorsilber.			
II. 1.6541 g " " " 2.6465 g "			
Gefunden:	I.	II.	Berechnet für $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
	Cl	39.61	39.57 39.89 %

(Die Ermittlung des Chlors mit salpetersaurem Silber nach Abscheidung des Chromhydroxyds mit Ammoniak ergaben Chlor = 39.79 %.)

Hier ist zu erwähnen, wie SPERANSKY fand,¹ daß der Gefrierpunkt der wässerigen Lösungen des Chromfluorids und ihre elektrische Leitungsfähigkeit zeigen, so daß es nicht oder nur in geringem Maße elektrolytisch dissoziiert ist.²

¹ *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 24, 304.

² Ich nahm mir vor, zu untersuchen, ob das Fluorsilber auch in anderen Fällen das Chlor fälle, welches sich nicht als Ion gegenüber dem salpetersauren und den anderen Silbersalzen verhält; und unter allen anderen erschien mir das Studium der Metallammoniumverbindungen interessant. Bei dem Purpureokobaltchlorid, welches ich unter der Hand hatte, konnte ich konstatieren, daß das Fluorsilber innerhalb einer Stunde sämtliches Chlor aus seiner wässerigen Lösung ausfällt, während Silbernitrat bei derselben Temperatur (25°) es nicht vollständig ausfällt, selbst nicht nach 200 Stunden. Ich behalte mir vor, einerseits diese Reaktion bei anderen Verbindungen des Kobalts und des Platins zu studieren, um (vom chemischen Standpunkt aus) den Ionenbegriff genau festzustellen; andererseits einige Fluorverbindungen darzustellen, welche vielleicht einiges Licht auf einem bis jetzt noch ziemlich dunklen Felde verbreiten werden.

Es war interessant, zu versuchen, wie sich die Lösungen des Chromchlorids in anderen neutralen, vom Wasser verschiedenen Lösungsmitteln, die auch Silbernitrat zu lösen vermögen, verhalten würde, und zu diesem Zwecke habe ich Versuche mit Äthylalkohol, Aceton und Methylalkohol angestellt.

Der von mir angewandte Äthylalkohol war ganz rein und enthielt 99.8%. Das grüne Chromchlorid löst sich leicht darin und die Lösung bleibt unveränderlich grün. Mit einem geringen Überschuss einer alkoholischen Silberlösung versetzt, entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, der sich leicht flockig zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit, nach einigen Minuten abfiltriert, bleibt unveränderlich klar und grün gefärbt.

	I.	0.5079 g	Chromchlorid	gaben	0.8137 g	Chlorsilber.
	II.	0.8047 g	"	"	1.2922 g	"
Gefunden:	I.		II.		Berechnet:	
	Cl	39.62		39.72		39.89 %

Das Molekulargewicht des in absolutem Alkohol gelösten Chromchlorids bestimmte ich nach der BECKMANNschen Methode der Siedepunktsbestimmung.

Konzentration:	Erhöhung:	Molekulargewicht:
0.5244	0.028°	215.3
*1.1286	0.059°	219.9
*2.3213	0.117°	228.1
2.5936	0.120°	248.5
*3.9725	0.199°	229.4

Mittel 228.2

Berechnet für $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 267$ ¹

Das grüne Chromchlorid ist mithin in alkoholischer Lösung nicht elektrolytisch dissoziiert und hat, wie das Eisenschlorid,² die einfache Formel. Wenn die gefundene Erhöhung etwas größer als die berechnete ist, so wird dies wohl darin liegen, daß das Chromchlorid in alkoholischem Medium einen Teil seines Wassers verlieren kann, welches als gelöste Substanz wirkt.

Indem ich anstatt Äthylalkohol chemisch reines Aceton, aus Bisulfit dargestellt, anwandte (Siedepunkt 56.4° bei 757 mm Druck), erhielt ich folgende Resultate:

¹ Die mit * bezeichneten Bestimmungen hatte Herr Dr. BARONI die Freundlichkeit auf meinen Wunsch auszuführen, den Veränderungen des Luftdruckes nach der in seiner Veröffentlichung angegebenen Weise Rechnung tragend. *Gazz. chim.* 23, (a) 263, (b) 249.

² MÜLLER, *Compt. rend.* 118, 644.

	I.	0.5709 g Chromchlorid gaben	0.9212 g Chlorsilber
	II.	0.3722 g	" " 0.5996 g
Gefunden:	I.		II.
	Cl	39.91	39.84
			Berechnet: 39.88 %

Auch in diesem Falle blieb das Filtrat grün, jedoch zeigte nach einiger Zeit eine durch die Lösung gesehene Kerzenflamme schwach violette Umrise: die Veränderung schritt aber nicht fort und die vorherrschende Farbe blieb die grüne. Es liesse sich hieraus der Schluss ziehen, daß die Modifikation dem im krystallisierten Chromchloride enthaltenen Wasser zuzuschreiben sei, welches grofse Anziehungskraft zum Alkohol zeigt, von diesem zurückgehalten wird und in alkoholischer Lösung nicht zur Geltung kommt.

Durch die Siedepunktsbestimmung wurde das Molekulargewicht des im Aceton gelösten grünen Chromchlorids ermittelt.¹

Konzentration	Erhöhung	Molekulargewicht
0.638	0.045°	236.7
1.457	0.085°	286.2
2.158	0.123°	292.9

Mittel = 271

Berechnet auf $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 267$.

Hiernach ist das Molekulargewicht des grünen Chromchlorids im Aceton sowohl, wie im Alkohol normal.

Ich habe auch Versuche mit Methylalkohol als Lösungsmittel angestellt, da dieser sich in mancher Beziehung als ein Zwischenglied zwischen Wasser und Äthylalkohol verhält, und da er uns interessiert wegen der Dissoziation, die er an den Elektrolyten bewirkt.²

Ich wandte chemisch reinen Methylalkohol an, den ich über Kalk entwässerte und bei 64.8—65° und 755 mm Luftdruck überdestillierte. Dieser Methylalkohol löst das grüne Chromchlorid leicht und die Lösung bleibt (wie beim Aceton und Äthylalkohol) unveränderlich grün: löst geringe Mengen Silbernitrats ohne es, selbst nicht in der Wärme, zu schwärzen. Die Lösung des grünen Chromchlorids in Methylalkohol giebt mit Silbernitrat, im gleichen Lösungsmittel gelöst, einen Niederschlag von Chlorsilber, welcher, umgeschüttelt, sich flockig ausscheidet, während die überstehende Flüssigkeit sich von neuem trübt. Schüttelt man nun einige Minuten fortwährend um, so kommt man zu einem Punkte,

¹ Diese Bestimmungen rühren ebenfalls von Herrn Dr. BARONI her, dem ich wiederholt hier meinen besten Dank ausspreche.

² KLOBUKOW, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* [1] 23, 391.

bei welchem die Flüssigkeit klar wird und klar bleibt, wenn man rasch filtriert; allmählich aber trübt sie sich von neuem und erst nach einigen Stunden ist alles Chlor ausgefällt.

I. 0.6388 g Chromchlorid gaben sofort 0.9138 g AgCl			
II. 1.0498 g „ „ sofort (a) 1.4900 g, später (b) 0.1919 g AgCl			
Gefunden:	I.	(a) II. (b)	Berechnet:
Cl	35.39	35.11 + 4.57 = 39.68	39.88%

Hieraus erhellt, daß die Fällung im Anfang eine unvollständige ist und, wenn man keine zeitweilige Unterbrechung annehmen will, so ist doch gewiß, dass man leicht die Bedingungen ausfindig machen kann, um immer sehr nahe stimmende Ziffern zu erhalten.

Es schien mir nützlich, auch für den Methylalkohol die Erhöhung des Siedepunktes ausfindig zu machen, die er durch das grüne Chromchlorid erleidet, und erhielt folgende Resultate:

Konzentration	Erhöhung
a. 0.479	0.09°
b. 1.208	0.197°
c. 1.585	0.260°

Es fiel mir sofort der relative grofse Wert der durch die angegebenen Konzentrationen hervorgerufenen Erhöhungen auf. Um aus diesen Ziffern das Molekulargewicht zu ermitteln, bestimmte ich die Konstante K für meinen Methylalkohol und wandte Harnstoff als zu lösende Substanz an.

Konzentration	Erhöhung	Molekulargewicht	K
0.865	0.120°	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 60$	832.1
1.068	0.149°	„	836.4
2.480	0.200°	„	832.1
Mittel $K = 833.5$			

Der theoretische Wert, berechnet aus der Formel:

$$K = 0.02 \frac{T_2}{W} (T = 337.5; W = 267.5)^1$$

ist 851.1, welche Zahl sich der experimentell erhaltenen sehr nähert. Führt man die entsprechenden Berechnungen aus, so erhält man für das in Methylalkohol gelöste grüne Chromchlorid die folgenden Molekulargewichte:

a. 44.2	b. 51.1	c. 50.7
---------	---------	---------

Wir werden mithin gezwungen sein, anzunehmen, daß das grüne Chromchlorid im Methylalkohol stark dissoziiert sei, während dies beim Äthylalkohol und Aceton nicht der Fall ist.

¹ WIRTZ, *Wied. Ann.* 40, 438.

Die unmittelbaren Schlussfolgerungen, welche sich aus den in Obigem dargelegten Beobachtungen ergeben, sind folgende:

1. Das Fluorsilber hat in Bezug auf das grüne Chromchlorid die Eigenschaft, auch den Chloranteil zu fällen, resp. als Ion fungieren zu lassen, welcher durch die anderen Silbersalze nicht fällbar ist und ihnen gegenüber nicht als Ion auftritt.

2. In den Lösungen, in denen die Siedepunktmethode keine, oder nur geringe Dissoziation des grünen Chromchlorids anzeigt (Lösung in Äthylalkohol und Aceton), wird sämtliches Chlor durch Silbernitrat gefällt, während es aus den Lösungen, in denen Dissoziation stattfindet, nur teilweise gefällt wird.

3. Die Lösungen des grünen Chromchlorids in Methylalkohol treten dem Silbernitrat gegenüber als Zwischenglied auf zwischen den wässerigen Lösungen und denen in Äthylalkohol.

4. Wenn die Lösungen des grünen Chromchlorids sämtliches Chlor durch Silbernitrat ausfällen lassen, bleiben die Filtrate auf unbestimmte Zeit grün; wenn sie nur einen Teil ausfällen lassen, gehen sie in violett über, während nach und nach der Rest ausfällt. Die wässerigen Lösungen, aus denen anfangs $\frac{2}{3}$ des Chlors gefällt werden, nehmen eine rein violette Färbung an; diejenigen in Methylalkohol, die anfangs $\frac{7}{8}$ des Chlors ausfällen lassen, werden nur schwach violett gefärbt, bleiben aber vorwiegend grün. Man muß jedoch bemerken, daß die wässerigen Lösungen des grünen Chromchlorids mit der Zeit violett werden, auch wenn sie nicht mit Silbernitrat versetzt worden sind, während diejenigen in Methylalkohol, wenn nicht mit Silbernitrat versetzt, auf unbestimmte Zeit grün bleiben.

Firenze, Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1894.

Über einige neue Darstellungsmethoden von Platinchloriden und die wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorides.

Von

M. CAREY LEA.¹

Kaliumplatinchloride wurden bisher nach folgenden Methoden erhalten: 1. durch Erhitzen von Platinchlorid auf 250—300° C. und Behandeln des Rückstandes mit Chlorkalium; 2. durch Einleiten von schwefliger Säure in eine kochende Lösung von Platinchlorid unter Zusatz von Chlorkalium. Zu diesen älteren Methoden fügte THOMSEN ein drittes Verfahren, nach welchem man Kaliumplatinchlorid mit Kupferchlorür behandelt.

Alle diese Methoden sind nicht einwandfrei. Mit der ersten ist es nicht leicht, ein einheitliches Umwandlungsprodukt zu erhalten, während die zweite eine gewissenhafte Überwachung des Vorganges erfordert, um gerade den Augenblick zu treffen, in welchem die Umsetzung vollendet ist. Bei der dritten Methode bilden sich leicht inverse Reaktionen, durch welche Platinosalz auf Kosten des gebildeten Cuprichlorides wieder in Platinisalz übergeht. THOMSEN war der Ansicht, daß dieses eintritt, wenn man mit heißen Lösungen arbeitet. Es scheint jedoch, daß das Gelingen mehr von der Konzentration als von der Temperatur abhängig ist. Je größer die Menge des gebildeten Cuprichlorides in einer Lösung ist, desto leichter bilden sich inverse Reaktionen. Bei einem Versuche wurde $\frac{1}{2}$ l einer das Platinosalz enthaltenden Mutterlauge zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. In wenigen Tagen begannen sich große rote Krystalle zu bilden, die aber, anstatt zu wachsen, nach einigen Tagen wieder vollständig verschwanden.

Diese Mifslichkeiten veranlafsten mich, nach einer anderen Methode zu suchen. Ich habe zwei Verfahren gefunden, welche beide gute Ausbeute liefern.

1. Kaliumbisulfitmethode.

Man erwärme Kaliumplatinchlorid mit einer Lösung von Bisulfit schwach, und zwar empfiehlt es sich, 12 g Platinsalz und 9 g

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von K. BAUMGÄRTEL.

Bisulfit auf 160 ccm Wasser anzuwenden. Die Mischung stellt man in einem bedeckten Gefäß auf ein heißes Wasserbad und überläßt sie sich selbst. Die Reduktion nimmt etwa 10—12 Stunden in Anspruch und ist beendet, so bald die Lösung eine rein rote, von gelben Nüancen freie Färbung angenommen hat. Dann nimmt man den Deckel ab und dampft die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein.

Sollten zufällig andere Salze mit dem roten Chlorid zusammen auskrystallisieren, so löst man sie am besten wieder in wenig heißem, mit Chlorkalium gesättigtem Wasser. Das rote Salz krystallisiert dann zuerst aus.

2. Alkalihypophosphitmethode.

Wegen seiner großen Reduktionsfähigkeit ist eine sehr geringe Menge von unterphosphorigsaurem Alkali imstande, das gelbe Platinsalz in das rote umzuwandeln. Nach der Theorie vermag ein Teil Hypophosphit 9—10 Teile Platinchlorid zu reduzieren. Man kann die Operation durch Anwendung eines Überschusses von Hypophosphit etwas beschleunigen, muß aber dann bei niedrigerer Temperatur arbeiten; beide Methoden seien näher beschrieben.

Bei Anwendung eines Überschusses von Hypophosphit nimmt man am besten 10 g Platinsalz, 2 g oder ein wenig mehr Natrium- oder Kaliumhypophosphit und 600 ccm Wasser. Diese Mischung erhitzt man in einem Kolben sehr mäßig, etwa auf 66—70° C.

Man kann diese Temperatur sehr leicht für längere Zeit vollkommen konstant erhalten, wenn man einen gewöhnlichen Wasserbadschrank benutzt, von der Beschaffenheit, daß fünf Seiten des Innenraumes von Wasser umgeben sind. Dieser Schrank muß mit einer Vorrichtung für konstantes Niveau nach KEKULÉ versehen und so reguliert sein, daß er gerade bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Erhitzt man nun bis zum beginnenden Sieden, so findet man, daß oben aufgesetzte Lösungen eine vollkommen konstante Temperatur zwischen 55 und 72° C. annehmen, und zwar richtet sich die Temperatur nach der Form des angewandten Gefäßes, ist aber für ein und dasselbe Gefäß immer konstant. Die niedrigste Temperatur, gegen 55°, erhält man mit einer offenen flachen Porzellanschale. Sie steigt um so höher, je mehr die Form des Gefäßes die Verdampfung der Flüssigkeit vermindert. Ein Literkolben, welcher ca. 3—4 cm¹ hoch mit Lösung angefüllt ist, erhält eine

¹ 1½ inches.

konstante Temperatur von ca. 66° , welche auch für die oben beschriebene Methode die günstigste ist.

Sogar mit einem Überschufs an Reduktionsmittel sind 10 bis 12 Stunden zur Reduktion erforderlich, wobei die Lösung nicht weiter als bis zur Hälfte eindampfen darf. Das Ende der Reaktion erkennt man an der vollkommen reinen, tiefroten Farbe der Lösung.

Die geringste Spur einer Orangefärbung verrät noch die Gegenwart von gelbem Platinisalz. Sicherer ist es, die Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, da beim Eindampfen die Reduktion leicht weiter gehen kann. Es ist schwer zu entscheiden, welche von beiden Methoden vorzuziehen ist. Die Bisulfitmethode ist die sicherste, weil keine Gefahr vorliegt, daß die Reduktion zu weit geht. Nach der zweiten Methode hingegen scheidet sich das Salz leichter und vollkommener beim Krystallisieren ab.

Im allgemeinen ziehe ich die Methode, wenig Hypophosphit anzuwenden, und längere Zeit auf höhere Temperatur zu erhitzen, den anderen Verfahren vor. Ich bringe zu diesem Zwecke eine gewogene Menge Platinsalz mit der 30fachen Gewichtsmenge Wasser in einen Kolben und füge auf 9 Teile der Platinchloridgewichtsmenge 1 Teil Kaliumhypophosphit hinzu. Den Kolben stelle ich auf ein auf $80-90^{\circ}$ erhitztes Wasserbad. Infolge der geringen Menge Hypophosphit verläuft die Reaktion sehr langsam und erfordert zur vollständigen Umwandlung 18—20 Stunden. Während dieser Zeit braucht man den Vorgang keineswegs zu überwachen, ausserdem wird die Lösung genügend konzentriert, um beim Erkalten auszukrystallisieren, und ausserdem ist nur eine sehr geringe Menge fremder Substanz in die Lösung gebracht, so daß es verhältnismässig leicht ist, ein reines Produkt zu gewinnen.

Bei 100° C. vollzieht sich die Reduktion zu rotem Salz in ca. 15 Minuten. Diese Methode ist zwar sehr praktisch, erfordert aber große Vorsicht. Kocht man nämlich ein oder zwei Minuten zu lang, so wird die Lösung plötzlich braun und die Reduktion ist zu weit gegangen.

Ist eine schnelle Reduktion erforderlich, so ist Bisulfit als Reduktionsmittel vorzuziehen; folgende Methode liefert dann genügend gute Resultate. In einen Kolben bringe man 300 ccm Wasser, 24 g Kaliumplatinchlorid und je 12 g Kaliumbisulfit und Chlorkalium. Natriumbisulfit ist nicht anzuwenden, da die Gegenwart von Natriumsalzen die Krystallisation beeinträchtigt, wenn auch

nicht bei Beginn derselben, so doch später. Diese Lösung wird schnell zum Kochen erhitzt und 25 Minuten in wirklichem Sieden erhalten. Die Lösung wird dem Erkalten überlassen, eventuell filtriert und in eine Glas- oder Porzellanschale mit ebenem Boden gebracht. Nach ein oder zwei Tagen beginnt das rote Salz sich in grossen Krystallen auszuscheiden, und zwar bewirkt das hinzugefügte Chlorkalium, dass gerade das rote Salz zuerst auskrystallisiert.

Diese beiden Methoden glaubte ich eingehender erörtern zu sollen, weil das rote Platinsalz wahrscheinlich eine immer grösser werdende Anwendung in der Photographie finden wird, nicht allein in der Platinotypie, sondern auch als Ersatzmittel für Gold, zum Tonen der Bilder. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Platin ein viel besseres Metall ist, um Silberpositive zu tonen, als Gold. Die Tonung wird eine bessere und die Einwirkung ist viel energischer.

Nach all' diesen Methoden erhält man das prachtvolle Salz in schönen, tiefroten Prismen.

Wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorides.

Setzt man bei der Darstellung des Kaliumplatinchlorides mittels überschüssigen Hypophosphits die Erwärmung weiter fort, nachdem schon alles in rotes Salz umgewandelt ist, so geht die Farbe der Lösung in wenig Minuten von rot in dunkelbraun über. Der Körper, welcher der Lösung diese dunkelbraune Farbe verleiht, hat folgende Eigenschaften:

Er ist sehr zerflüsslich und kann nicht krystallisiert erhalten werden. Eine genaue Methode, um ihn von den anderen gelösten Substanzen zu trennen, kennt man nicht. Beim Hinzufügen von Ätzkali scheint ein Oxyd des Platins auszufallen, und dieser Niederschlag löst sich, wenn er frisch gefällt ist, leicht in Salzsäure. Bringt man ihn aber aufs Filter und wäscht ihn aus, so geht fast alles durchs Filter. Diese Schwierigkeit kann zwar vermieden werden, wenn man mit einer verdünnten Lösung von Chlorkalium auswäscht, aber dann ist der Niederschlag nach dem Auswaschen nicht mehr in Salzsäure löslich, höchstens löst sich eine geringe Menge Oxydul, welche vom roten Salz herrührt und nicht mit reduziert worden ist.

Die braune Lösung zeigt folgende Reaktionen:

Salzsäure wirkt nicht ein.

Salpetersäure entfärbt sie.

Kalilauge bewirkt einen braunen Niederschlag, der sich im Überschufs des Fällungsmittels löst.

Ammoniak ruft ebenfalls einen braunen, aber im Überschufs unlöslichen Niederschlag hervor.

Die Lösung selbst ist wegen ihrer intensiven Farbe undurchsichtig. Hinreichend verdünnt ist sie gelbbraun und vollkommen durchsichtig.

Aus der Darstellungsmethode dieser Substanz kann man jedenfalls nur zwei Schlüsse auf ihre Natur ziehen: 1. dafs es metallisches Platin in gelöstem Zustande ist, welcher Annahme jedoch die soeben aufgeführten Reaktionen widersprechen; 2. dafs es ein Chlorid ist, welches weniger Chlor als das Platinchlorid enthält, dafs es also ein Subchlorid ist. Wäre der durch Kali erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure löslich, so könnte seine Konstitution leicht ermittelt werden. Aber während des Waschens scheint er zu metallischem Platin reduziert zu werden. Ich habe beobachtet, dafs eine Lösung des tiefroten Salzes 2KCl.PtCl_2 , auf Papier gegossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nicht schwarz wird, sondern eine gelbbraune Farbe annimmt. Es scheint demnach, dafs das Licht genau dieselbe Wirkung wie das Hypophosphit ausübt, indem es wahrscheinlich zu Subchlorid reduziert. Wäre die Reduktion bis zu metallischem Platin vorgeschritten, so würde man dies an der Bildung einer intensiv schwarzen Färbung erkennen.

Nach all' diesen Eigenschaften ist die Analogie mit Silbersalzen durchaus nicht zu verkennen. Reines Chlorsilber wird durch Einwirkung von Licht nicht zu Metall reduziert, denn nach dem Exponieren löst sich nichts in Salpetersäure. Beide Metalle scheinen also Subchloride zu bilden, deren entsprechende Oxyde sehr unbeständig sind.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1894.

Über die Doppel-Chloride, -Bromide und -Jodide des Cäsiums mit Kobalt und Nickel.

Von

G. F. CAMPBELL.¹

Im weiteren Verfolg der im hiesigen Laboratorium begonnenen Untersuchung über Doppelhalogenide wurde die Darstellung der obengenannten Verbindungen unternommen. Ich versuchte in systematischer Weise eine möglichst vollständige Reihe dieser Verbindungen zu erhalten. Die dargestellten Salze gehören drei Typen an und sind folgende:

Typus 3 : 1	Typus 2 : 1	Typus 1 : 1
Cs_3CoCl_5	Cs_2CoCl_4	$\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cs_3CoBr_5	Cs_2CoBr_4	—
	Cs_2CoJ_4	—
		CsNiCl_3
		CsNiBr_3

Das Kobalt bildet leichter als das Nickel Doppelsalze, denn von letzterem konnten nur das Chlorid und Bromid von einem Typus erhalten werden. Auch zeigt die Reihe, daß am leichtesten Doppelchloride und am schwersten Doppeljodide gebildet werden, eine schon früher von WELLS und CAMPBELL² bei den Cäsium-Magnesium-Doppelsalzen beobachtete Thatsache. Ein Cäsium-Nickel-Jodid konnte überhaupt nicht erhalten werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die beiden Salze vom Typus 3:1 Ausnahmen von REMSENS Gesetz über diese Körperklassen bilden.

Die früher beschriebenen Doppelhalogenide vom Kobalt und Nickel, soweit sie mir bekannt sind, korrespondieren mit zwei Typen der Cäsiumdoppelsalze, und sind folgende:

Typus 2:1	Typus 1:1
$(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{NiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	$\text{KCoF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{KNiF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{NaCoF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{NaNiF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

¹ In das Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.

² Diese Zeitschr. 5, 274.

Die folgende Zusammenstellung giebt ungefähr die Zusammensetzung der Lösungen an, aus welchen die betreffenden Cäsiumsalze durch Konzentrieren und Abkühlen der Lösungen auskrystallisierten. Die Zahlen bedeuten das Verhältniß der in der Lösung enthaltenen Atome Cäsium zu den Atomen Kobalt, resp. Nickel.

Cs_3CoCl_5	aus Lösung	12:1 bis 6:1	
Cs_2CoCl_4	„	6:1	„ 0.4:1
$\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	„	0.4:1	„ syrupartige Lösung von CoCl_2
Cs_3CoBr_5	„	2:1	„ 1:1
Cs_2CoBr_4	„	1:1	„ syrupartige Lösung von CoBr_2
Cs_2CoJ_4	„	1:4	„ 1:16
Cs.NiCl_3	„	12:1	„ syrupartige Lösung von NiCl_2
CsNiBr_3	„	2.5:1	„ „ „ „ NiBr_3

Zu jeder Lösung wurde mehr oder weniger der betreffenden Halogensäure hinzugefügt; gesteigerter Zusatz derselben wirkte scheinbar gerade so, wie eine Vermehrung des Cäsiumhalogenids. Bei den beiden Nickelsalzen ist ein größerer Säureüberschuß wünschenswert, denn waren die Lösungen nicht stark sauer, so bildeten sich die Salze erst beim Erhitzen der konzentrierten Lösung, lösten sich aber wieder beim Abkühlen.

Die Farbe der kobalthaltigen Chloride ist schön blau, die Bromide und Jodide sind grün. Beide Nickelsalze sind gelb und bilden fast mikroskopische Krystalle. Die zwei Salze des Typus 3 : 1 wurden in Krystallen von ungefähr 5 mm Durchmesser erhalten und waren wahrscheinlich Kombinationen des Würfels mit Oktaëder. Die Salze des Typus 2 : 1 bilden große Tafeln oder Prismen, wobei der Habitus offenbar von der Zusammensetzung der Lösungen abhängt, aus welcher sie krystallisieren. Das Salz $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildet ziemlich kleine Tafeln.

Außer dem erwähnten blauen Cäsium-Kobaltsalz wurde noch ein rotes Chlorid des Typus 1 : 1 erhalten. Dieses verlor aber unter Farbenänderung so schnell das Krystallwasser, daß es nicht in seiner ursprünglichen Form analysiert werden konnte.

Die Verbindung Cs_2CoJ_4 ist zerfließlich, während die anderen beschriebenen Salze beständig sind. Alle Salze werden, mit Wasser oder Alkohol zusammengebracht, jedenfalls infolge von Zersetzung weiß.

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

	Cs_3CoCl_5		
	Cs	Co	Cl
Gefunden	62.79	9.16	27.83
Berechnet	62.82	9.24	27.74

Cs₂CoCl₄

	Cs	Co	Cl
Gefunden	56.86	12.53	30.40
Berechnet	56.99	12.58	30.43

CsCoCl₃.2H₂O

	Cs	Co	Cl	H ₂ O
Gefunden	38.64	17.67	32.07	10.94
Berechnet	39.80	17.56	31.87	10.77

Cs₃CoBr₆

	Cs	Co	Br
Gefunden I	46.65	6.88	46.33
„ II	—	7.44	46.97
„ III	45.81	7.08	46.52
Berechnet	46.52	6.84	46.64

Cs₂CoBr₄

	Cs	Co	Br
Gefunden I	41.21	9.49	49.43
„ II	—	9.20	49.60
„ III	—	9.25	49.32
Berechnet	41.26	9.10	49.64

Cs₂CoJ₄

	Cs	Co	J
Gefunden I	29.69	7.10	—
„ II	—	7.34	60.24
„ III	—	7.31	60.29
Berechnet	31.93	7.09	60.98

CsNiCl₃

	Cs	Ni	Cl
Gefunden I	44.42	19.70	35.78
„ II	—	19.14	35.57
Berechnet	44.61	19.66	35.73

CsNiBr₃

	Cs	Ni	Br
Gefunden I	29.93	13.83	55.84
„ II	30.60	13.58	55.49
Berechnet	30.81	13.58	55.61

Herrn Prof. H. L. WELLS, dessen liebenswürdige Unterstützung mir bei dieser Untersuchung zu teil wurde, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., September 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über die Löslichkeit der Gase, von D. KONOWALOW. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894] No. 1.)

Aus einer größeren Serie von Versuchen über die Löslichkeit der Gase in den verschiedenartigsten Flüssigkeiten werden einige Fälle mitgeteilt: Stud. POLESCHAJEW untersuchte die Löslichkeit von CO_2 in Anilin, um zu prüfen, ob auch in diesem Falle, wo chemische Einflüsse Platz greifen, das Gesetz von HENRY-DALTON noch Geltung hat. Es ergab sich thatsächlich die erforderliche Konstanz für $\frac{v}{p}$ (gelöstes Gasvolum). Bei 0° schwankte $\frac{v}{p}$ zwischen 0.002721

und 0.002742, wobei p 600 bis 900 mm betrug; bei 19.3° variierte $\frac{v}{p}$ zwischen 0.001851 und 0.001870. Des weiteren wurden Lösungen von NH_3 in Wasser untersucht. Nach VAN'T HOFF weist die Anwendbarkeit des HENRY-DALTONSchen Gesetzes auf einen normalen Zustand des Gases in der Lösung hin, wobei $i=1$ ist; unter diesen Umständen darf die Gaslösung kein Elektrolyt sein. Da das NH_3 bei niedrigen Temperaturen dem Gesetz von HENRY-DALTON nicht folgt, jedoch bei höheren Temperaturen, namentlich schon bei 100° , einen guten Anschluss an das Gesetz aufweist, so wurde die elektrische Leitfähigkeit des wässrigen Ammoniaks bei höheren Temperaturen untersucht. Stud. SCHTSCHERBAKOW fand, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur steigt, indem der mittlere Koeffizient des Zuwachses zwischen 18° und 100° etwa 2% beträgt, also einen Wert besitzt, wie ihn die gewöhnlichen Elektrolytesalze zeigen, — was nach dem Verf. gegen die elektrolytische Dissoziationstheorie sprechen soll. (Dabei ist außer acht gelassen worden, dass in dem wässrigen Ammoniak ein Bruchteil desselben die Ionen NH_4 und OH bildet, welche ihrerseits das Leitvermögen der Ammoniakflüssigkeit bedingen und notwendigerweise den gewöhnlichen Zuwachs mit Steigerung der Temperatur aufweisen müssen: Von einem Widerspruch gegen die Theorie wird man im vorliegenden Falle wohl absehen dürfen. Der Ref.)

Im Anschluss an die Mitteilungen KONOWALOWS macht J. SCHROEDER einige Bemerkungen; er zerlegt die Frage nach den Abweichungen von den RAOULT-VAN'T HOFFSchen Gesetzen in folgende zwei Teile: 1. wodurch werden die Abweichungen in wässrigen Lösungen hervorgerufen, und 2. in welchen Beziehungen steht das Leitvermögen zu den die Abweichungen hervorrufenden Ursachen? Als Antwort auf die erste Frage giebt er die folgende Ansicht: Die durch Hydratisierungserscheinungen hervorgerufene Kontraktion erscheint als vollständig genügende Ursache für die erwähnten Abweichungen. Die zweite Frage kann ebenfalls beantwortet werden: Die Hydratisierungserscheinungen können den Boden liefern für eine Erscheinung, die imstande ist, die For-

derungen von CLAUSIUS in Bezug auf die Elektrolyte zu befriedigen und zur Erklärung des Leitvermögens in wässrigen Salzlösungen zu dienen; die Erscheinungen in wässrigen Lösungen repräsentieren bloß einen speziellen Fall der vom MENDELEJEWSCHEN Standpunkt zu betrachtenden Kontaktwirkungen; sie können interpretiert werden auf dem Boden einer Vorstellung über die höheren Valenzen der Elemente. Walden.

Über die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in organischen Flüssigkeiten, von ST. V. LASZCZYNSKI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2285—2288.)

Es wurden Löslichkeitsbestimmungen von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , HgJ_2 und $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Äthyläther, von KCNS , CoCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 und HgJ_2 in Äthylacetat, KJ , KCNS , LiCl , CoCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , HgJ_2 , AgNO_3 , PbJ_2 und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Aceton, KCNS , HgJ_2 und PbJ_2 in Amylalkohol, HgCl_2 und HgJ_2 in Benzol, PbJ_2 in Anilin, sowie KJ , KCNS , LiCl und AgJ in Pyridin bei wechselnden Temperaturen ausgeführt; das Material genügt noch nicht, um zu allgemeineren Schlüssen über Löslichkeitsverhältnisse sicher zu führen. Moraht.

Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen. III., von ROBERT BEHREND. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 183—195.)

Über die Unterscheidung zwischen Gemengen und Verbindungen, von P. J. HARTOG. (*Chem. News* 70, 90.)

HARTOG bemängelt die übliche Unterscheidungsweise obiger Begriffe. Moraht.

Über das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen, von W. SPRING. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 65—78.)

Über den kritischen Zustand, von K. WESENDONCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 262—266.)

Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen, mit Einschluss der chemischen Umsetzung, von N. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 145—182.)

Über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine, von N. MENSCHUTKIN. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894], No. 2.)

Behandelt die Untersuchungsmethode. Zur Darstellung der Amine wurde die HOFMANNsche Reaktion — Einwirkung der Halogenalkyle auf Ammoniak und Amine — benutzt. Walden.

Über die Dissoziationsspannung fester Systeme, von W. KURILOW. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894], No. 4.)

Behandelt das genannte Phänomen an den festen Systemen, die bei der Absorption des Ammoniaks durch Chlorzink und Chlorkadmium entstehen, sowie an einem flüssigen — dem Salz $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ oberhalb seiner Schmelztemperatur. Walden.

Über die Beeinflussung der Molekularleitfähigkeit der Essigsäure durch kleine Mengen anderer elektrolytischer Substanzen. Anwendung der Theorie der isohydrischen Lösungen, von A. J. WAKEMAN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 159—182.)

Über eine wahrscheinliche Ursache für das Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, von N. BEKETOW.
(*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894], No. 2.)

Es wird angenommen, daß, z. B. für den Fall des Chlornatriums, eine hydrolytische Wechselwirkung zwischen Salz und Wasser Platz greift, indem anstatt des Systems $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ das besser leitende System $\text{ClH} + \text{NaOH}$ auftreten soll.

Walden.

Über die größte Gefrierpunktserniedrigung von Mischungen, von E. PATERNO und CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 208.)

Der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit *a* wird durch Zusatz einer Flüssigkeit *b* erniedrigt. Setzt man mehr und mehr von *b* zu, so muß ein Moment eintreten, von dem ab wieder eine Erhöhung des Gefrierpunktes bemerklich wird, der sich jetzt dem von *b* nähert, indem die Mischung sich jetzt so verhält, als ob *b* das Lösungsmittel, *a* die gelöste Flüssigkeit wäre. Dieser Wendepunkt müßte bei der Konzentration liegen, bei der sich molekular gleiche Mengen beider Flüssigkeiten in der Mischung befinden. Deshalb hofften Verf., durch Beobachtung dieses Wendepunktes Anhaltspunkte für die Beurteilung der Größe von Molekülgruppen zu erhalten, da anzunehmen sei, daß zwei Flüssigkeiten, deren Molekülkomplexe aus gleicher Anzahl von Molekülen beständen, ein konformes Verhalten zeigen, während Ungleichheit der Zusammensetzung sich irgendwie geltend machen müsse. Untersucht wurden Mischungen verschiedener flüssiger organischer Verbindungen; es ergab sich in den meisten Fällen ein bestimmtes, konstantes Mischungsverhältnis der Flüssigkeiten bei niedrigstem Gefrierpunkte, in anderen Fällen zwei Minima des Gefrierpunktes, was auf Bildung verschiedener Molekülkomplexe zurückgeführt wird. Sertorius.

Studien über Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen, von RICHARD ABEGG.
(*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 209—261.)

Experimentaluntersuchung über gesättigte Lösungen, von ETARD. I. und II. Mitteilung. (*Ann. Chim. Phys.* [1894] [7] 2, 503—574); III. Mitteilung (3, 275—288.)

Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen gegenüber den Herren KAHLBAUM und v. WIRKNER, von ULRICH DÜHRING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3028—3035.)

DÜHRING hält gegenüber KAHLBAUM und v. WIRKNER (*Diese Zeitschr.* 7, 277 R.) die Gültigkeit des von ihm aufgestellten Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen in vollem Umfange aufrecht.

Morah.

Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze, von VICTOR MEYER, W. RIDDLE und TH. LAMB. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3129—3143.)

Mit Hilfe eines dreimal größeren Luftthermometers aus Platin, als das früher (*Diese Zeitschr.* 5, 489 R.) benutzte, und einer Vorrichtung, um nicht, wie früher (s. o.) den Erstarrungspunkt einer großen Menge, sondern den Verflüssigungspunkt einer möglichst kleinen Substanzprobe, ähnlich wie bei organischen Schmelzpunktsbestimmungen (vergl. Figuren im Original), zu ermitteln, wurden neuerdings die Schmelzpunkte für eine Reihe anorganischer Salze bestimmt. Es wurden gefunden:

NaCl	= 815.4°	Na ₂ SO ₄	= 863.2°
NaBr	= 757.7°	K ₂ SO ₄	= 1078.0°
NaJ	= 661.4°		
KCl	= 800.0°	RbJ	= 641.5°
KBr	= 722.0°	CsJ	= 621.0°
KJ	= 684.7°		
Na ₂ CO ₃	= 849.2°	CaCl ₂	= 806.4°
K ₂ CO ₃	= 878.6°	SrCl ₂	= 832.0°
		BaCl ₂	= 921.8°

Bei den Gruppen KJ, RbJ, CsJ — CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ — NaCl, NaBr, NaJ — KCl, KBr, KJ zeigt das in chemischer Hinsicht in der Mitte stehende Salz mit grober Annäherung auch einen mittleren Schmelzpunkt zwischen denjenigen der anderen Glieder. Moraht.

Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe, von A. BATTELLI. (*Ann. Chim. Phys.* [1894] [7] 3, 408—431.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 2, 265.

Über die spezifische Wärme der flüssigen schwefligen Säure, von E. MATTHIAS. (*Compt. rend.* 119, 404—407.)

Die spezifische Wärme der flüssigen schwefligen Säure entspricht der Gleichung: $m = 0.31712 + 0.0003507 t - 0.000006762 t^2$, die innerhalb der Grenzen — 20° bis 155.5° (kritische Temperatur) — gültig ist. Rosenheim.

Über die Bildungswärme der Hydrate des Calciumsulfates, von G. KALIKINSKI. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894] No. 3.)

Es ergab sich, daß die Bildungswärme des Hydrates CaSO₄ + 2H₂O aus dem wasserfreien Salze in der ersten Reaktionsperiode (2—3 Minuten) keine konstante, sondern von dem zum Versuch genommenen Mengenverhältnis abhängige GröÙe ist; für das bei 150° entwässerte Salz resultierte bei Wasserzusatz die Relation: $y = 7.43 - 0.214 x$, für das bei 200° entwässerte Salz: $y = 6.900 - 0.164 x$, worin y die molekulare Bildungswärme und x das in den Versuch eingeführte Salzquantum bedeutet; wird x für den ersten Fall ≥ 16 g pro Liter Wasser, so versagt die Formel. Walden.

Über die Bildungswärme der Hydrate des Calciumsulfates, von A. POTYLITZIN. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894] No. 3.)

Die bei der Einwirkung von Wasser auf anhydriertes Calciumsulfat sich ausscheidende Wärmemenge A setzt sich aus folgender algebraischer Summe zusammen:

$$A = Q + Q' - q - q'.$$

Darin bedeutet Q die Bildungswärme eines Moleküls des Halbhydrates, Q' die des Bihydrates, q die Lösungswärme des Halbhydrates, q' die des Bihydrates. Mit dem Anwachsen der genommenen Salzmenge wächst die Konzentration der Lösung und ihr Gehalt an Halbhydrat, demgemäß nimmt Q' ab und q zu, woraus eine Abnahme der Gesamtwärmemenge A folgt — was auch die Versuche von KALIKINSKI zeigen (vergl. vor. Referat). Walden.

Thermische Studie über Calciumoxybromid und -oxyjodid, von TASILLY. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 12, 931—933.)

Verf. untersucht die Lösungs- und Bildungswärme der Verbindungen CaCl₂·3CaO·16H₂O, CaBr₂·3CaO·16H₂O und des schon früher von ihm beschriebenen (*Diese Zeitschr.* 5, 314) CaJ₂·3CaO·16H₂O. Rosenheim.

Über das Verhältnis der Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd,
VON THOS. EWAN. (*Chem. News* 70, 90.)

Bei einem Druck über 700 mm tritt nach EWAN keine Reaktion zwischen Phosphor und feuchtem Sauerstoff ein. Mit sinkendem Druck wächst die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs schnell, bleibt dann annähernd konstant und sinkt schließlich; bis 500—600 mm ist sie proportional dem Druck des Sauerstoffes. Mit trockenem Sauerstoff beginnt die Reaktion erst bei etwa 200 mm (20° C.), erreicht mit sinkendem Druck schnell ein Maximum und sinkt dann proportional der Quadratwurzel des Druckes. Beim Schwefel verhält sich zwischen 40 und 800 mm Druck die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel des Druckes. Mit Aldehyd (bei 20° im Dunkeln) verläuft die Oxydation proportional dem Produkt aus dem Druck des Aldehyddampfes und der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes bis etwa 450 mm aufwärts.

Morah.

Experimentaluntersuchungen über den Einfluss niedriger Temperaturen auf die Phosphoreszenzerscheinungen, VON RAOUL PICTET. (*Compt. rend.* 119, 527—529.)

Setzt man stark phosphoreszierende Körper wie Schwefelcalcium, Schwefelbaryum u. s. w. nach der Belichtung einer starken Kälte von -100 bis -140° aus, so hört die Phosphoreszenz auf. Zur Bildung von Phosphoreszenzerscheinungen scheint also eine Bewegung der kleinsten Teilchen der Körper notwendig zu sein. Zugleich mit der Unterdrückung der Wärmeschwingungen scheinen die leuchtenden Wellen und damit auch die Phosphoreszenzerscheinungen zu verschwinden.

Rosenheim.

Über die optische Drehung der Ionen, VON P. WALDEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 196—208.)

Über eine neue Spektroskopkonstruktion, VON C. PULFRICH, Mitteilung aus der optischen Werkstätte von CARL ZEISS in Jena. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 354—363.)

Es ist hier das Prinzip der Autokollimation, die Methode des in sich zurückkehrenden Strahles, in Anwendung gebracht auf die bekannten Prismenkombinationen, wie sie zuerst von RUTHERFORD (Flintglasprisma mit sehr großem brechenden Winkel mit angekitteten Kronglasprismen) und von WERNICKE (statt des Flintglasprismas Zimmtsäureäthyläther) benutzt wurden. Die Vorzüge, welche die Methode des in sich zurückkehrenden Strahles besitzt, liegen darin, daß man durch eine einfache Vorrichtung dem Prismensystem die Stellung der Minimalablenkung zu geben vermag, infolgedessen jede Spektrallinie, die gerade im Gesichtsfeld des Fernrohres sichtbar wird, immer von selbst im Maximum der Deutlichkeit erscheint, sowie darin, daß man ohne allzu große Ausdehnung des Apparates die Brennweite von Kollimator- und Fernrohrobjektiv relativ groß nehmen kann, was eine nicht unbeträchtliche Steigerung der Reinheit und Ausdehnung des Spektrums ermöglicht.

Hofmann.

Ein neuer Spektroskopspalt mit Doppelbewegung, VON F. L. O. WADSWORTH. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 364—366.)

Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahlenfiltern, VON H. LANDOLT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2872—2887.)

LANDOLT ersetzt das bisher zur Bestimmung des Drehungsvermögens optisch aktiver Substanzen benutzte fast monochromatische Natriumlicht durch

weißes Licht (AUERSCHES Glühlicht, Zirkonlicht), aus welchem durch absorbierende Medien, Strahlenfilter, alle Strahlen bis auf die gewünschte Farbe fortgenommen werden. Man erzeugt Rot (Wellenlänge 718—639) durch Absorption der übrigen Strahlen mit Krystallviolett 5BC und Kaliummonochromat, Gelb ($\lambda=614-574$) durch Einschalten von Nickelsulfat, Kaliummonochromat und Kaliumpermanganat, Grün ($\lambda=540-505$) vermittelt Kupferchlorid und Kaliummonochromat, Hellblau, gemengt mit grün ($\lambda=526-458$) durch Doppelgrün SF des Handels und Kupfervitriol, sowie Dunkelblau ($\lambda=478-410$) durch Krystallviolett 5BO und Kupfervitriol. Moraht.

Krystalle, die sich an der Oberfläche einer leichteren Flüssigkeit sammeln, von LECOQ DE BOISBAUDRAU. (*Compt. rend.* 119, 392—393.)

Krystallographische Mitteilungen, H. TRAUBE. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 577—583.)

Mitteilungen zur Kenntnis der regulär krystallisierenden Substanzen, von L. WULFF. (*Sitzungsb. Akad. Wiss. Berlin* [1894] 40, 1085—1091.)

Über die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare, von W. MUTHMANN und O. KUNTZE. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 368—378.)

Aus Lösungen von Gemischen von Monokaliumphosphat und Monokaliumarseniat durch Abkühlen ausgeschiedene Mischkrystalle reichern sich an Phosphat, die entsprechenden Lösungen an Arseniat an. Durch fortgesetztes Umkrystallisieren eines Gemisches von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 aus einer heißen Lösung durch Abkühlen erhält man in allen Fällen reines KH_2PO_4 . Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat verhalten sich dagegen in der Weise, daß, wenn man von vorherrschendem Perchlorat in dem Gemische ausgeht, sich auch bei starker Zunahme des Permanganates nur geringe Differenzen in der Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystalle zeigen. Bei weiterem Zusatz von Permanganat aber bringen geringe Unterschiede in der Zusammensetzung des Gemisches große in derjenigen der Krystalle hervor, bis bei einem Gehalt von 88 Mol. % KMnO_4 ein Maximum des osmotischen Druckes erreicht ist und Lösung und Krystalle dieselbe Zusammensetzung zeigen; derartige Gemische können also durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden. Bei weiterer Zunahme des KMnO_4 strebt die Zusammensetzung der Krystalle dem reinen KMnO_4 , diejenige der Lösung dem Gehalt an 88 % KMnO_4 zu. Untersuchungen an Gemischen von Kaliumpermanganat und Rubidiumpermanganat ergaben, daß Mischkrystalle nur in sehr beschränktem Maße möglich sind. RbMnO_4 nimmt nicht mehr als 8 % KMnO_4 , KMnO_4 nur 1 % RbMnO_4 auf; bei 82 Mol. % KMnO_4 und 18 Mol. % RbMnO_4 ist hier ein Maximum des osmotischen Druckes; es scheidet sich beim Verdunsten einer solchen Lösung ein Gemenge von Mischkrystallen ab, dessen Zusammensetzung gleich ist der Zusammensetzung der Lösung.

Weinschenk.

Anorganische Chemie.

Über das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes, von LOTHAR MEYER und KARL SEUBERT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2770—2773.)

Eine Kritik der kürzlich erschienenen Arbeit von THOMSEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 398; *Diese Zeitschr.* 6, 419 R.); Verf. halten an ihrer Anschauung $H=1$ und $O=15.96$ fest. Moraht.

Untersuchungen über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums von Wasser, von L. C. COPPET. (*Ann. Chim. Phys.* [1894] [7] 3, 246—268.)

Über das Brennen des Sauerstoffes im Ammoniak, von J. OSSIPOW. (*Prot. russ. phys.-chem. Ges.* [1894], No. 1.)

Im Namen von J. OSSIPOW teilt D. KONOWALOW folgenden Vorlesungsversuch mit, zu welchem A. ILJEWS Beobachtung die Veranlassung gab: In einen dünnwandigen Becher gießt man bis zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ seiner Höhe konzentrierte wässrige Ammoniakflüssigkeit, wobei das Glas anfangs gelinde erwärmt wird behufs Austreibung von Luft. Alsdann leitet man in die Ammoniakatmosphäre einen mässigen Sauerstoffstrom und führt das Ende des Röhrchens dicht unter die Oberfläche der Flüssigkeit, — sobald durch einen brennenden Holzspan die Explosion des Gemisches stattgefunden und am Rohrende ein Flammenkonus erscheint, wird die Röhre schnell in die Flüssigkeit versenkt und zugleich die Sauerstoffzufuhr verstärkt: in der Flüssigkeit entsteht alsdann ein ganzer Büschel einer blafsgrünlichen Flamme. Je konzentrierter die Ammoniakflüssigkeit (schon eine 20%ige Lösung zeigt das Phänomen) ist, um so besser geht die Verbrennung von statten. Weitere Versuche zeigten, daß Sauerstoff sehr gut brennen kann, sowohl im Petroleum, als auch Alkohol und siedendem Schwefel. Walden.

Über die Annahme eines besonderen „naszierenden Zustandes“, von LAUNCELOT ANDREWS. (*Chem. News* 70, 152—153.)

Kein Element hat nach ANDREWS in statu nascendi andere Eigenschaften als gewöhnlich, so daß ANDREWS diesen Terminus technicus als unberechtigt verwirft. Moraht.

Über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol, von JULIUS TAFEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2297—2306.)

Schüttelt man Natriumsuperoxyd mit gekühltem Alkohol, so geht etwa die Hälfte mit stark alkalischer Reaktion in Lösung, während ein rein weißes sandiges Pulver hinterbleibt, welches mit Wasser eine stark alkalische Lösung liefert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $Na_2O_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.ONa + HNaO_2$. Der Körper $HNaO_2$, welchen TAFEL als Natriylhydroxyd bezeichnet, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, sogar bei 0° , langsam Sauerstoff, schneller bei ganz gelindem Erwärmen, und bei raschem Erhitzen explosionsartig unter Feuererscheinung. Auch die Lösungen in Wasser und Alkohol entwickeln langsam Sauerstoff; alkoholische Salzsäure zersetzt das Natriylhydroxyd, während seine Lösung in alkoholischer Essigsäure mit Äther eine krystallisierte Salzmasse von der Formel $NaC_2H_3O_2.NaOC_2H_3O_2.H_2O$ liefert. Moraht.

Über eine neue Methode zur Darstellung von metallischem Cäsium, von A. SCHTSCHERBATSCHOW und N. BEKETOW. (*Prot. russ. phys.-chem. Ges.* [1894], No. 3.)

Die Methode — eine Modifikation der WINKLERSchen — basiert auf der reduzierenden Eigenschaft des Magnesiums; zuerst wird das Cäsiumaluminat bereitet, indem man etwas mehr Aluminiumoxyd nimmt, als der Formel $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ entspricht, vom Magnesium fügt man alsdann soviel hinzu, als für den gesamten Sauerstoff erforderlich ist. Die Ausbeute an metallischem Cäsium ist nahezu theoretisch. An dem gewonnenen Präparate wurden Bestimmungen des spez. Gewichts vorgenommen; statt des von SETTERBERG gefundenen Wertes 1.88 fanden die Experimentatoren für Cäsiummetall das spez. Gewicht 2.36; dieser Wert kann noch um ein geringes zu klein sein, da das Metall Spuren von Rubidium enthielt.

Walden.

Über Calciumselenat, von P. PISSAREWSKY. (*Prot. russ. phys.-chem. Ges.* [1894], No. 3.)

Das krystallinische Calciumselenat wurde durch Neutralisieren von Calciumkarbonat mit Selensäure aus wässriger Lösung in verwachsenen Prismen von der Zusammensetzung $\text{CaSeO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die Krystalle verlieren jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Teil ihres Krystallwassers. In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre wandeln sie sich um in $\text{CaSeO}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches Hydrat an der Luft wieder rückwärts in $\text{CaSeO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ übergeht, — letzteres wird bei 150° schnell und vollständig entwässert. Das entwässerte Salz nimmt unter der Glocke über Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Wasser auf, unter Bildung von $\text{CaSeO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das Hydrat des Calciumselenats zeigt in Bezug auf das Lösungsphänomen genau dasselbe Gesetz wie Gyps (Zunahme der Löslichkeit von 0° bis +30°, worüber hinaus Abnahme auftritt).

Walden.

Reduktion von Thonerde und der feuerbeständigen Erden mittelst Wasserstoff, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 70, 102.)

Nach WARREN lassen sich Al, Be, Cr, auch Zr durch Glühen ihrer Oxyde im Wasserstoffstrom in einem dünnen, aus bestem Kalk angefertigten Rohr mit der Knallgasflamme metallisch darstellen; die Reduktion von Kieselsäure und Magnesia durch Wasserstoff gelang bisher nicht. Ein Gemenge von Al_2O_3 und CuO liefert leicht eine Aluminiumbronze.

Moraht.

Die Trennung der seltenen Erden, von HENRY A. ROWLAND. (*Chem. News* 70, 68—69.)

Versetzt man die schwach saure Lösung der seltenen Erden, deren einzelne Individuen ROWLAND durch Buchstaben bezeichnet, mit Ferrocyankalium, so fallen nach einiger Zeit die Erbinerden aus, während Yttererde in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch Füllen als Oxalat und Glühen rein erhalten werden kann.

Moraht.

Die Trennung der seltenen Erden, von WILLIAM CROOKES. (*Chem. News* 70, 81—82.)

CROOKES rügt ROWLANDS Bezeichnungsweise der seltenen Erden durch Buchstaben und hebt hervor, daß Ferrocyankalium schon früher als Trennungsmittel für seltene Erden benutzt worden ist.

Moraht.

Neues Beweismaterial zur Feststellung des Kohlenstoffatomgewichtes,
VON J. A. WANKLYN. (*Chem. News* 70, 88—89.)

Die Dampfdichten weiterer Fraktionen von Kohlenwasserstoffdestillaten ergaben Werte, welche für die allgemeine Formel $C_n + \frac{1}{2}H_{2n+1}$ stimmten, und befestigten WANKLYN in seiner Ansicht, das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes sei = 6. Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 335 R., 7, 101 R. *Moraht.*

Über die Chemie der Kohlenbildung, VON J. W. THOMAS. (*Chem. News* 70, 91—93.)

Über die gasförmigen Produkte, die sich beim Erhitzen von Holzkohle unter Ausschluss von Luft entwickeln, VON DASMOND. (*Compt. rend.* 119, 733—735.)

Verf. hält es einer Publikation für wert, mitzuteilen, dass bei der trockenen Destillation von Holzkohle die gasförmigen Produkte neben Kohlenoxyd noch Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff, Methan und Stickstoff enthalten. *Rosenheim.*

Über Acetylen, eine Warnung, VON LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2764—2765.)

Es wird gewarnt vor den sehr explosiven Eigenschaften des Acetylenknallgases. *Moraht.*

Über die Entstehung von Dikarboniden aus Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur, VON VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3160—3161.)

Der durch Chlorieren grosser Mengen sehr reinen Schwefelkohlenstoffes (2 kg lieferten nur 0.2 g Rückstand) bei 20—40° C. technisch dargestellte Tetrachlorkohlenstoff schied beim Rektifizieren ein höher siedendes Öl ab, welches sich beim Fraktionieren in CCl_4 , C_2Cl_4 und C_2Cl_6 spaltete. Es fanden also bei obiger Operation Nebenreaktionen im Sinne der Gleichungen statt: $2CS_2 + Cl_{10} = C_2Cl_6 + 2S_2Cl_2$ und $2CS_2 + Cl_8 = C_2Cl_4 + 2S_2Cl_2$. *Moraht.*

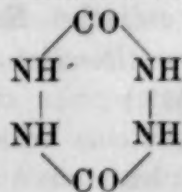
Studien über Tautomerie, VON J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2378—2398.)

Eine Arbeit organischen Inhalts, welche indes auch für den Anorganiker erhebliches Interesse besitzt. *Moraht.*

Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff, VON TH. CURTIUS UND KARL HEIDENREICH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2684—2685.)

Salzsaures Karbohydrazid liefert mit 2 Mol. Natriumnitrit in kalter, wässriger Lösung Stickstoffkohlenoxyd, oder Karbazid CON_6 , als farbloses, äusserst explosives Öl: $CO(NH.NH_2HCl)_2 + 2NaNO_2 = CO(N_3)_2 + 2NaCl + 2H_2O$. Aus Äther krystallisiert es in langen spiefsigen, bei Belichtung explosiven Krystallen; es ist sehr flüchtig, riecht betäubend, ähnlich N_3H und $COCl_2$, und löst sich leicht in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen von Hydrazindikarbonester mit Hydr-

azinhydrat auf 100° im Rohr entsteht Diharnstoff



, welcher aus

Wasser umkrystallisiert monosymmetrische Prismen vom Schmelzpunkt 270° bildet; Diharnstoff verhält sich wie eine starke einbasische Säure. *Moraht.*

Einige Versuche mit freiem Hydroxylamin, VON LOBRY DE BRUYN. (*Chem. News* 70, 111—112.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 96 R.

Über SCHULLERS gelbe Modifikation des Arsens, von HERBERT MC. LEOD.
(*Chem. News* 70, 139.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 317—320.

Der Antimonzinnober ist kein Oxysulfid, von H. BAUBIGNY. (*Compt. rend.* 119, 687—690.)

Verf. stellt fest, daß der aus Brechweinstein und Natriumthiosulfat erhaltene Antimonzinnober kein Oxysulfid sei, sondern reines Antimontrisulfid, während der aus Antimonchlorür gewonnene allerdings Sauerstoff enthalte, aber nur infolge einer Beimengung von Antimonoxychlorid. *Rosenheim.*

Über das Mineralkermes, von H. BAUBIGNY. (*Compt. rend.* 119, 737—740.)

Im Anschluß an obige Arbeit untersucht Verf. das Mineralkermes und findet in Übereinstimmung mit G. ROSE, daß ihm die Formel Sb_2OS_2 zukommt. Die Annahme von WAGNER also, daß Mineralkermes und Antimonzinnober gleiche Zusammensetzung haben, beruht auf einem Irrtum. *Rosenheim.*

Zur Kenntnis der Wismutsalze, von B. FISCHER und B. GRÜTZNER. (II. Mitteilung.) (*Arch. Pharm.* 232, 460—466.)

Bemerkungen über unterschweflige (hydroschweflige) Säure, von ED. SCHÄR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2714—2722.)

SCHÄR weist in eingehender Weise auf die älteren, vielleicht übersehenen Arbeiten SCHÖNBEINS über obige Säure und namentlich auf ihr Verhalten gegen Indigo hin. *Morath.*

Wirkung des Thionylchlorids auf einige unorganische und organische Verbindungen, von M. Ch. MOUREU. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 398—401.)

Verbindungen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, werden teils in die entsprechenden Chloranhydride übergeführt, wie die Mineralsäuren (Schwefelsäure liefert z. B. Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchlorid), oder das SOCl_2 entzieht Wasser, wie z. B. bei den Aldoximen. *Hofmann.*

Versuche über die Verbindungen des Anhydrides der Fluorwasserstoffsäure mit Wasser, von R. METZNER. (*Compt. rend.* 119, 682—684.)

Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wird bis zu -70° noch nicht fest. Dagegen scheiden sich aus einer 55%igen Lösung bei -45° kleine glänzende Prismen aus, deren Zusammensetzung nach Versuchen des Verf. dem Hydrat $\text{HFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Verbindung schmilzt konstant bei -35° und löst sich in kalter wasserfreier Fluorwasserstoffsäure leicht auf. Das spez. Gewicht ist höher als 1.15, als das der Lösung der Fluorwasserstoffsäure des Handels, welche einem Hydrat $\text{HFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde. Jedoch gelang es dem Verf. nicht, ein anderes Hydrat als das beschriebene zu gewinnen. *Rosenheim.*

Über die chemische Natur der Metallegierungen, von F. FOERSTER. (*Naturw. Rundsch.* [1894] 9, 453—457, 465—467, 495—497, 505—507, 516—519.)

Verf. giebt eine kritische Übersicht der wichtigsten Arbeiten über Legierungen. Trotzdem der Aufsatz experimentell nichts neues bringt, macht die einheitliche Auffassung der auf diesem Gebiete gewonnenen Erfahrungen ihn so wertvoll, daß ein eingehenderes Referat angebracht erscheint.

Legierungen werden im allgemeinen durch Zusammenschmelzen, Amalgamieren, Elektrolyse, durch Druck und seltener durch Walzen hergestellt. Auf andere Weise haben neuerdings MYLIUS und FROMM (*Diese Zeitschr.* 6, 432)

durch Eintauchen eines elektropositiveren Metalles in die neutrale verdünnte Lösung eines elektronegativeren Metalles Legierungen von zum Teil ganz bestimmter Zusammensetzung erhalten. Eine gewisse Ähnlichkeit hiermit haben die Umsetzungen von Salzlösungen mit Amalgamen.

Seit MATTHIESEN (*Pogg. Ann.* 110, 190, 222) betrachtet man die Legierungen ihrer chemischen Natur nach als erstarrte Lösungen. Dieser Begriff ist keineswegs den „festen Lösungen“ VAN'T HOFFS (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 322) unterzuordnen; denn während jene homogen erstarren, geben Legierungen in der Regel beim Erkalten ein inhomogenes Gemisch verschiedener Substanzen: In geschmolzenen Legierungen liegen aber in der That ganz allgemein Lösungen vor. Es treten hierbei dieselben Erscheinungen auf wie beim Lösen verschiedener Flüssigkeiten in einander: homogene Lösung in allen Verhältnissen, Lösung bis zu einer bestimmten Sättigungsstufe oder Unlöslichkeit. Gesetzmäßigkeiten über die Löslichkeit der Metalle in einander sind jedoch ebensowenig aufzustellen, als dies für Flüssigkeiten bisher möglich war. Das Verhalten beim Zusammenschmelzen von drei Metallen, von denen zwei nur wenig in einander, aber jedes reichlich im dritten löslich ist, gleicht nach den Beobachtungen von WRIGHT und THOMPSON vollständig dem entsprechenden Flüssigkeitssysteme; ebenso wie hier treten beim Mischen flüssiger Metalle bald positive, bald negative Wärmetönungen auf, die sich sogar zu starken Feuererscheinungen bei Entstehung von Verbindungen steigern.

Ferner liegen auch bei Legierungen die Erstarrungspunkte im allgemeinen niedriger, als diejenigen der vorwiegenden Metalle, und es haben TAMAN, sowie RAMSAY die Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes für Amalgame, HEYCOCK und NEVILLE für andere Legierungen dargethan. Beobachtete Abweichungen von den berechneten Depressionskonstanten deuteten in manchen Fällen auf „feste Lösungen“ des gelösten Metalles im Lösungsmittel hin.

Häufig liegen in den Legierungen aber nicht einfache Lösungen, sondern Verbindungen der einzelnen Bestandteile vor. Hierfür bringen neben der obigen Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE die Resultate von MYLIUS und FROMM viele Beweise. MAZOTTO stellte krystallisierte Amalgame dar, und auch durch zahlreiche metallurgische Beobachtungen wird die Existenz solcher Körper bestätigt. Die Erscheinung des Auskrystallisierens der Legierungen zeigt auffallende Ähnlichkeit mit dem Krystallisieren gewöhnlicher Lösungen. Hierbei spielt das lösende Metall oft die Rolle des Krystallwassers. In diesem Sinne kann man z. B. bei den Amalgamen von Krystallquecksilber sprechen.

Diesem ganzen Verhalten entsprechend besteht auch eine Analogie zu den Kryohydraten, die sogenannten eutektischen Legierungen, zu deren Auffindung die Erscheinung der mehrfachen Schmelzpunkte, welche zuerst von RUDBERG bei Zinn-Bleilegierungen beobachtet wurde, führte. Dieses Phänomen wurde vom Entdecker und später auch von anderen auf die Bildung atomistischer Verbindungen „chemischer Legierungen“ zurückgeführt; später wiesen PALAZZO und BATELLI, sowie GUTHRIE nach, daß nicht in jedem Falle eine atomistische Verbindung vorzuliegen brauche, daß vielmehr die eutektischen Legierungen, als den Kryohydraten entsprechende, einheitlich schmelzende Gemenge aufzufassen seien. Die theoretische Erklärung dieser Erscheinungen wurde von OSTWALD gegeben.

Die erstarrten Legierungen haben also in der Regel eine inhomogene Be-

schaffenheit; doch können unter Umständen auch homogene feste Legierungen auftreten. Isomorphe Metallmischungen gehören, ähnlich wie dies von AMBRONX und LE BLANC für Mischkrystalle nachgewiesen ist, zu ersteren.

Zur Entscheidung der Frage nach der Einheitlichkeit der Legierungen hat man in einigen Fällen rein empirisch festgestellt, welche Zusammensetzung sie haben müssen, damit keine Saigerungerscheinungen auftreten. Zumeist ist jedoch die mikroskopische Untersuchung des Gefüges vorgenommen worden, wobei sich die Inhomogenität der meisten Legierungen bestätigt hat (MARTENS, BEHRENS). Aus dem Krystallisationsvermögen von Legierungen darf man nicht auf chemische Individualität schließen; sie sind häufig isomorphe Mischungen, wie z. B. das Silberamalgam. Auch beweist das Krystallisieren von Legierungen in anderen Formen, als in denen ihrer Bestandteile, nicht, daß chemische Verbindungen vorliegen, da nach G. ROSE und RAMMELSBURG die Metalle in zahlreichen heteromorphen Formen, besonders bei Legierungen, auftreten.

Das chemische Verhalten der Legierungen ist zunächst durch ihre Löslichkeit charakterisiert. Die Lösungstension der Metalle unterscheidet sich dadurch von derjenigen anderer Körper, daß hier stets elektrische (positive) Ionen und nicht wie sonst elektrisch neutrale Moleküle durch den Lösungsdruck in das Lösungsmittel hineingestossen werden, und in diesem elektrische Vorgänge erzeugen. Demgemäß äußert sich das chemische Verhalten der Legierungen besonders in den von ihnen erzeugten elektromotorischen Kräften. Am einfachsten lassen sich diese Verhältnisse bei den Amalgamen betrachten und Verf. entwickelt demgemäß die Gesetzmäßigkeiten, die für Ketten gelten, welche aus Legierungen verschiedener Konzentration und wässrigen Lösungen eines Salzes der legierten Metalle bestehen. (Vergl. hierzu OSTWALD, *Allgem. Chem.* 2 A., 859 u. ff.).

Wesentlich komplizierter als bei den Amalgamen liegen diese Verhältnisse bei den starren Legierungen, da sie zumeist inhomogene Gemenge, jene hingegen Lösungen vorstellen. Vergl. hierzu OSTWALD (*Allgem. Chem.* 2 A., 907 bis 909), dessen Ansichten im wesentlichen durch LAURIES Untersuchungen über die von Legierungen hervorgerufenen elektromotorischen Kräfte bestätigt werden. LAURIE bildete aus der zu untersuchenden Legierung und dem in ihr vorhandenen negativeren Metall Ketten, in welchen die erstere in die Lösung eines Salzes ihres positiveren Bestandteiles, das letztere in die Lösung eines seiner eigenen Salze tauchte. Anders sind die chemischen Eigenschaften der Legierungen noch nicht systematisch untersucht. Nur wenige, zu technischen Zwecken ausgeführte Arbeiten über das Verhalten gewisser Legierungen gegen Lösungsmittel liegen vor, z. B. die Untersuchungen von LUNGE und SCHMID über die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten (*Diese Zeitschr.* 3, 338).

Das Verhalten von Legierungen aus manchen Platinmetallen und unedlen Metallen (Zn, Fe, Pb, Cu) gegen verdünnte Säuren führte dazu, daß hier Verbindungen der Metalle, deren Vereinigungsstreben gerade hier ein sehr großes ist, unter einander vorliegen. Die sonst so leicht in verd. Säuren löslichen unedlen Metalle können hier den Legierungen nicht mehr entzogen werden. Andererseits wird z. B. das Rhodium, sowie es mit Zink zusammengeschmolzen ist, leicht löslich in Königswasser. Ähnliche Eigenschaften sind von DEVILLE

und DEBRAY zur Reindarstellung des Platins angewendet worden. Thatsächlich hat DEBRAY eine Reihe solcher Verbindungen isoliert, wie PtSn_4 , RhSn_3 , IrSn_3 , RuSn_3 .

Noch vielfach unaufgeklärt ist das Verhalten der Legierungen gegen atmosphärische Einflüsse. So widersteht Messing dem Luftsauerstoff und der Feuchtigkeit besser als seine Komponenten, Aluminiumamalgam zeigt dagegen das umgekehrte Verhalten.

Bezüglich der Natur der in den Legierungen vorkommenden Metallverbindungen stellt Verf. diese den Verbindungen an die Seite, welche durch Vereinigung gesättigter Moleküle mit einander entstanden sind, und welche A. WERNER (*Diese Zeitschr.* 3, 267—330) unter einheitliche Gesichtspunkte zusammengefaßt hat. Eine gewisse Bestätigung findet diese Anschauung darin, daß die Eigenschaften der in den Legierungen auftretenden Metallverbindungen weder von denen der reinen Metalle, noch von denen solcher Legierungen wesentlich abweichen, in denen feste Lösungen oder isomorphe Gemenge vorliegen; Verhältnisse, die sich ähnlich bei vielen Doppelsalzen finden. Andererseits sind wieder manche Eigenschaften der Komponenten in den Verbindungen wesentlich modifiziert. So kann z. B. die Verbindung AuCd sehr hoch erhitzt werden, ohne das sonst so flüchtige Kadmium abzugeben. Diese Erscheinung entspricht dem Verhalten mancher krystallwasserhaltiger Substanzen. Wie eine große Anzahl von Doppelsalzen in Lösungen nicht existiert und nur in festem Zustande sich ausscheidet, es sei nur an die Alaune erinnert, so ist dies auch für manche Metallverbindungen bewiesen; vor allem berechtigen eine Reihe von Arbeiten über Kupferzinnverbindungen, von denen Cu_4Sn und Cu_3Sn dargestellt sind, zu dieser Auffassung.

Rosenheim.

Der Molekularzustand des Kalomeldampfes, von VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3143—3145.)

VICTOR MEYER bedauert, bei seiner früheren (*Diese Zeitschr.* 7, 280 R.) Arbeit über obigen Gegenstand die Abhandlung von FILETI (*Gazz. chim.* [1881] 11, 341) übersehen zu haben. FILETI'S Resultat, Kalomeldampf besitze die Formel HgCl , wird dagegen nicht bestätigt; vielmehr hält V. MEYER an seinem Ergebnis, daß Kalomel die Formel Hg_2Cl_2 besitzt und beim Verdampfen in $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$ zerfällt, fest.

Moraht.

Über die Darstellung von Kaliummerkurijodid, von E. G. CLAYTON. (*Chem. News* 70, 102.)

Durch Einengen von NESSLER'S Reagens und Stehenlassen gewinnt man leicht das wasserzersetzliche Salz $2(\text{KJ.HgJ}_2).3\text{H}_2\text{O}$ in den bekannten feinen gelben Prismen.

Moraht.

Über die Sublimation von rotem und gelbem Quecksilberjodid, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [1894] [7] 3, 431—432.)

FRANKENHEIM (*Journ. pr. Chem.* [1839] 16, 1) erhielt beim vorsichtigen Sublimieren eines Gemisches von rotem und gelbem Quecksilberjodid im Sublimationsprodukt wieder beide Modifikationen. Die daraus gezogene Folgerung, daß in Dampfform beide isomere Arten beständig wären, ist nicht stichhaltig, da die Bildung der roten Modifikation wohl durch mitgerissene kleine Teilchen hervorgerufen ist, die, wie bekannt, bei gewöhnlicher Temperatur auf die in der Hitze entstandene gelbe Modifikation rückbildend einwirken können.

Rosenheim.

Untersuchungen über die Sulfate des Quecksilberoxydes, von R. VARET.
(*Compt. rend.* 119, 684—687.)

Verf. bestimmt die thermochemischen Konstanten des neutralen und dreibasischen Quecksilberoxydsulfates und folgert: 1. Bei der Einwirkung von Wasser auf schwefelsaures Quecksilberoxyd tritt von allen möglichen Reaktionen gerade die ein, bei der die meiste Wärme frei wird. Dies erklärt die Zersetzung des Salzes durch Wasser in freie Säure und basisches Salz, eine exothermische Reaktion, während die entsprechende Einwirkung auf Alkali- und Metallsalze, die durch Wasser nicht zersetzt werden, endothermisch verlaufen würde. 2. Während Schwefelsäure die Cyanwasserstoffsäure aus ihrer Verbindung mit Kali selbst in Lösungen unter Entwicklung von +25.4 Cal. verdrängt, setzt umgekehrt selbst sehr verdünnte Cyanwasserstoffsäure die Schwefelsäure aus ihren Quecksilberoxydverbindungen unter Entwicklung von +23.5 Cal. in Freiheit. 3. Ebenso wird Schwefelsäure durch Salzsäure in den Quecksilberoxydsalzen ersetzt.

Rosenheim.

Über ein weißes, in Ammonkarbonat lösliches Zinnsulfid, von F. W. SCHMIDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2739—2743.)

SCHMIDT beobachtete, daß auf nassem Wege erhältliches Schwefelzinn sich beim Kochen mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (1:10) teilweise auflöst (etwa 10%), welche Lösung beim Ansäuern eine weiße, voluminöse Schwefelzinnverbindung fallen läßt. Zur Darstellung löst man das gelbe Schwefelzinn in Ammoniak, säuert an und behandelt den entstandenen fast weißen Niederschlag mit Ammonkarbonat; aus der erhaltenen Lösung fällt durch Ansäuern rein weißes, ammonkarbonatlösliches, voluminöses Zinnsulfid aus. Es besitzt die Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; beim Trocknen an der Luft wird es gelb und unlöslich in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, bleibt aber löslich in Ammoniak und liefert beim Ansäuern dieser Lösung wieder das weiße ammonkarbonatlösliche Zinnsulfid.

Moraht.

Einige Eigentümlichkeiten von Rhodaneisenlösungen, von LAUNCELOT ANDREWS. (*Chem. News* 70, 165—166.)

Die Versuche bestätigen die bekannten Thatsachen, daß eine Lösung von Eisenrhodanid in Äther, Amyl- oder Äthylalkohol (absolut) intensiver gefärbt ist, als die gleichstarke wässerige Lösung, daß die Farbe indes nicht proportional der Konzentration ist.

Moraht.

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Elektrolyse des Kupfersulfates, von M. A. CHASSY. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 396—398).

Eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat ohne überschüssige Säure giebt bei 100°, bei einer Stromdichte von ungefähr $\frac{1}{100}$ Ampère auf den Quadratcentimeter, auf einer Platinelektrode einen Niederschlag von reinem Cu_2O in roten Würfeln oder Oktaëdern. Verminderung der Temperatur oder Vermehrung der Stromdichte führen ebenso wie eine geringere Konzentration zur Abscheidung von metallischem Kupfer. Schaltet man hinter einander in denselben

Stromkreis zwei Voltameter, deren eines für sich Cu_2O , das andere metallisches Kupfer liefert, so ist die Menge des Cu_2O größer, als sich aus dem im zweiten Voltameter abgeschiedenen metallischen Cu berechnet. Das Verhältnis von Cu_2O zu Cu ist nämlich = 1.35 statt 1.12. Dies ist wohl zu berücksichtigen bei Messungen der Stromstärke mittels eines Kupfersulfatvoltameters.

Hofmann.

Über die Bestimmung des Bors, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 12, 955—958.)

Wiederholung der früheren Veröffentlichung *Compt. rend.* 116, 1084—1091. *Diese Zeitschr.* 5, 101 Ref. Rosenheim.

Toxikologische Untersuchung und Bestimmung des Arsens, von BARILLOT. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 12, 958—959.)

Verf. benutzt die MARSHSCHE Arsenprobe zugleich zur quantitativen Bestimmung, indem er das Glasrohr des Apparates in einzelnen vorher gewogenen Teilen anwendet, deren Gewicht er nach Abscheidung des Arsenspiegels wieder bestimmt. (Vergl. hierzu F. W. SCHMIDT, *Diese Zeitschr.* 1, 353 und RETGERS, *Diese Zeitschr.* 4, 405—439.) Rosenheim

Trennung des Titans vom Eisen, von CH. BASKERVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 427.)

Wenn man eine neutralisierte, nicht zu verdünnte Lösung von Titan und Eisen mit einem Überschuss von H_2SO_4 kocht, so wird nach BASKERVILLE das Titan eisenfrei gefällt. Piloty.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in Luft, von J. B. COHEN und G. APPELYARD. (*Chem. News* 70, 111.)

Durch Phenolphthalein gefärbtes verdünntes Kalkwasser, enthaltend weniger Kalk, als zur Sättigung der vorhandenen Kohlensäure erforderlich ist, wird mit der Luftprobe geschüttelt. Bei stets gleicher Quantität Kalkwasser hängt der Grad der Absorption des Gases von der Menge des Gases ab; somit ist die bis zur Entfärbung des Kalkwassers erforderliche Zeit proportional der vorhandenen Kohlensäuremenge und dient als Maß für die letztere. Moraht.

Über einen neuen Kohlensäurebestimmungsapparat, von A. C. CHRISTOMANOS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2748—2751.)

Ein modifizierter BUNSENSCHER Apparat; vergl. Figur im Original.

Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach DUMAS und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. MEYER, von G. BODLÄNDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2263—2269.)

Die obigen Operationen lassen sich mit dem BODLÄNDERSCHEN Gasbaroskop (vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 365 R.) ebenfalls schnell und genau ausführen; betreffs der Handhabung vergl. Anleitung und Figuren im Original. Moraht.

Ein Trockenschränkchen aus Aluminium, von LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2769—2770.)

Vergl. Figur im Original, vorteilhaft wegen der großen Wärmeleitung und Luftbeständigkeit des Aluminiums. Moraht.

Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat, von J. F. LIVERSEEGE. (*Chem. News* 70, 95.)

Vergl. Figur im Original.

Über ein Kapillarelektrometer, von M. ZÓRAWSKI. (*Kosmos* 18, 45—49, Lemberg.)

Behandelt eine Modifikation des LIPPMANNschen Kapillarelektrometers. Der Apparat gestattet eine Demonstration der Erscheinungen auch durch das Skioptikon; die Zeichnung vergl. im Text. *Walden.*

Über das Verhältnis der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht, von E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2282—2285.)

Die WESTPHALSche Waage für Wachs und Harze, von J. F. LIVERSEEGE. (*Chem. News* 70, 103.)

Zur spezifischen Gewichtsbestimmung obiger Körper läßt sich die WESTPHALSche Waage mit einigen aus der Originalfigur ersichtlichen Abänderungen bequem benutzen. *Moraht.*

Bemerkungen zur Wasseranalyse, von C. A. SEYLER. (*Chem. News* 70, 82—83, 104—105, 112—114, 140—141, 151—152.)

Die Bestimmung von Kali in Düngern, von VINCENT EDWARDS. (*Chem. News* 70, 140.)

Das Auftreten von Chromaten in Papier und Papiermassen, von CLAYTON BEADLE. (*Chem. News* 70, 140.)

Kurze Mitteilung über ein neues Verfahren, goldführende Erze mit Brom zu behandeln, unter Regeneration des angewandten Broms, von C. LOSSEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2726—2727.)

Die Erze werden bis zur Lösung alles Goldes mit alkalischer Bromlösung geschüttelt, die vom Eisenoxyd abfiltrierte Lösung wird durch eine Mischung von Eisen und Kohle reduziert und das Filtrat vom Gold durch Elektrolyse zersetzt. *Moraht.*

Über die Temperaturen, bei denen Veränderungen von Stahl und Eisen vor sich gehen, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* 119, 735—737.)

Verf. beobachtet an fünf weichen Stahlarten die Temperaturen, bei denen während des Erhitzens und Abkühlens eine Absorption, bzw. Abgabe von Wärme stattfindet, und folgert aus den nach den Beobachtungen konstruierten Kurven: 1. bei 690—700° findet eine Veränderung des Kohlenstoffes statt; 2. bei 740° tritt ein geringer Wechsel in den mechanischen und magnetischen Eigenschaften des Eisens sowie in den Volumenverhältnissen ein; 3. bei 860° zeigt sich eine Veränderung des Magnetismus. *Rosenheim.*

Die Bestimmung von Phosphorsäure, von J. W. JOHNSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 462.)

Die vorliegende Mitteilung wurde veranlaßt durch Differenzen, welche erschienen bei Anwendung der verschiedenen gebräuchlichen Methoden auf dieselben Materialien. JOHNSONS Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Citratmethode giebt gute Resultate nur dadurch, daß sich die Fehler des Verfahrens gegenseitig kompensieren, und zwar nur unter bestimmten Bedingungen, welche empirisch festgestellt sind. Eine Ausführung, gut für Calciumphosphate, ist nicht übertragbar auf Eisen- und Aluminiumphosphate. Die Molybdänmethode ergibt, wenn sie rasch und bei Temperaturen höher als 50° ausgeführt wird, bei Gegenwart von trivalentem Eisen, Aluminium oder Mangan zu hohe, bei einem großen Überschufs von HNO₃ zu niedrige Resultate. *Piloty.*

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken und unaufgeschlossenen mineralischen Phosphaten, von P. WAGNER.
(*Chem. Ztg.* 18, 1153.)

Methode I. Die citratlösliche Phosphorsäure wird dadurch bestimmt, daß man saure Ammoniumcitratlösung unter Beifügung von so viel Citronensäure, als der Basizität der Phosphate entspricht, eine halbe Stunde auf die Phosphate einwirken läßt und dann die Phosphorsäure mit Molybdänlösung fällt.

Methode II. Ohne Rücksicht auf die Basizität des Phosphates wird dasselbe mit an freier Citronensäure reicherer Citratlösung digeriert. *Piloty.*

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode, von F. GLASER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 543—545.)

Die bei der Citratmethode auftretenden Schwankungen im Phosphorsäuregehalt in Phosphaten, die keinen Kalk, Eisen, Thonerde und Mangan enthalten, sind nicht allein darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Magnesiumphosphates gelöst bleibt, sondern beruhen, wie Verf. nachweist, darauf, daß bei nicht genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ein Teil des Phosphates beim Glühen des Niederschlages sich verflüchtigt. *Rosenheim.*

Über eine einfache Aufarbeitung der Molybdänrückstände, sowie über einige Erfahrungen bei der Phosphorsäurebestimmung mittels der Molybdänmethode, von H. BORNTÄGER. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 341.)

Kann man schwerlösliche Thomasschlacke in leichtlösliche verwandeln?
von P. WAGNER. (*Chem. Ztg.* 18, 1511.)

Durch Zusatz von Kieselsäure (Sand) kann schwerlösliche Thomasschlackenphosphorsäure in citratlösliche verwandelt werden. *Piloty.*

Bleichen der auf Baumwollgeweben fixierten Pigmente, von W. OGLOBLIN.
(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 107—136.)

Die umfangreiche, mit reichem Tabellenmaterial ausgestattete experimentelle Arbeit will folgende Fragen lösen: 1. Charakter der Veränderung der Pigmente, die auf Kattun fixiert und der Einwirkung des Sonnenlichtes während 366 Tagen exponiert wurden; 2. Rolle, welche speziell der Sauerstoff, die Luftfeuchtigkeit und jede Strahlengattung des Sonnenspektrums beim Bleichprozeß der fixierten Farben spielt; 3. Verhalten der ausgebleichten Farben zu chemischen Reagentien und Erklärung des eigentlichen Ausbleichprozesses. Es sollen hier nur in aller Kürze die Resultate skizziert werden: als die beständigsten Farben erwiesen sich bei der Einwirkung der Sonnenstrahlen am Ende des Jahres die Mineralfarben, und zwar Eisenoxyd, Ultramarin, Berlinerblau, GUIGNETS Grün, Bleichromat, hingegen ist Mangansuperoxyd unbeständig. Unter den künstlichen organischen Farbstoffen sind als die beständigsten die Anthracenfarben zu bezeichnen, denselben steht nahe das Anilinschwarz; in direktem Gegensatz zu den vorgenannten stehen die Farbstoffe der Rosanilingruppe, die eine besonders große Empfindlichkeit gegen Insolation besitzen, während unter den Pigmenten der Phtaleingruppe bald solche mit größerer, bald solche mit geringerer Stabilität vorkommen. Die direkt auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe sind relativ sehr beständig gegen Sonnenlicht, ihnen stehen nahe die Diphenylaminfarben. Die Lichtempfindlichkeit der Pflanzenfarbstoffe hängt ab von ihrer Fixationsart, so daß bei den günstigsten Bedingungen dieselben — nach den Mineral-, Anthracenfarben und dem Alizarinschwarz — die erste Stelle der Lichtbeständigkeit einnehmen. *Walden.*

Mineralogische und geologische Chemie.

Crossit, ein neuer Natronamphibol, von CH. PALLACHE. (*Univ. of Calif. Bull. Repart. Geol.* [1894] 1, 181—191.)

In einem krystallinischen Schiefer vom Westabhang der Contralosta Hills bei Berkeley, California, fanden sich Prismen eines blauen Amphibols, welcher die optische Orientierung des Riebeckit besitzt, chemisch ein Mittelglied zwischen Riebeckit und Glaukophan darstellt. Derselbe erhält den Namen Crossit.

Weinschenk.

Antholit von Elzivin (Ontario), von A. P. COLEMAN. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 281—283.)

Kupferkrystalle in Avanturinglass, von H. S. WASHINGTON. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 411—418.)

Chemische Analyse des Meteorsteines von Makariwa bei Invercargill (Neuseeland), von L. FLETCHER. (*Min. Mag. Journ. Min. Soc. London* [1894] 10, Nr. 48.)

Über eine krystallochemische Theorie der Silikate, von F. J. WINK. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 379—450.)

Krystallisierte Verbindungen, gebildet beim Deakonprozefs, von A. ARZRUNI und E. SCHÜTZ. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 529—535.)

Auf den Thonkugeln, welche im Deakonprozefs zur Zersetzung der HCl angewandt werden, fanden sich Überzüge von krystallisierten Substanzen. Als unterste Kruste findet sich feinschuppiger Eisenglanz, auf welche eine Schicht von schwarzen nadelförmigen triklinen Krystallen folgt, welche die Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{Fe}_2)_2\text{As}_4\text{O}_{17}$ besitzen; darüber haben sich rotbraune, durchsichtige, gedrungene, monokline Krystalle von $\text{Fe}_2(\text{AsO}_3)_2$ abgesetzt, und zu oberst finden sich dünne, farblose, rhombische (?) Tafeln von $\text{Fe}_2(\text{AsO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Weinschenk.

Krystallographische Untersuchung einiger neuer chilenischer Mineralien, von A. OSSAN. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 584—589.)

Darapskit, $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ist monosymmetrisch $a:b:c = 1.5258:1:0.7514$, $\beta = 77^\circ 5'$. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen, Krystalle tafelförmig nach derselben Fläche, farblos. Härte = 2—3, spez. Gewicht = 2.203. Das Mineral ist in Wasser leicht löslich. Lautarit $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ gleichfalls monosymmetrisch $a:b:c = 0.6331:1:0.6462$, $\beta = 73^\circ 38'$. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen (011), Farbe leicht weingelb bis nahezu wasserhell. Härte = 3—4, spez. Gewicht = 4.59. Löslichkeit in Wasser gering. Dietzoit, $7\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 + 8\text{CaCrO}_4$, ebenfalls monosymmetrisch. $a:b:c = 1.3826:1:0.9515$, $\beta = 73^\circ 28'$, Krystalle tafelförmig nach (001), nach welcher auch nicht vollkommene Spaltbarkeit. Farbe dunkelgoldgelb, Härte = 3—4, spez. Gewicht = 3.698. Löslichkeit in Wasser gering.

Weinschenk.

Mineralogische Notizen, von L. J. IGELSTRÖM. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 590—593.)

Auf der Grube Glakörn (Kirchspiel Linde, Gouv. Örebro, Schweden) finden sich Krystalle von braunroter Farbe, welche nach drei Flächen vollkommen spalten, Härte = 6 haben und nach der Analyse zwischen Akmit und Rhodonit einzureihen sind, das Mineral ward als Lindesit bezeichnet. Eine erneute Analyse von Pyrrhoarsenit führt auf die Formel: $(\text{Mn.Ca.MgO})_3\text{As}_2\text{O}_5$.

Weinschenk.

Beschreibung eines neuen Mineralfundes aus Grönland, von G. FLINK.
(*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] **23**, 344—367 und *Geol. Fören. Förh.* [1893] **15**, 195—208, sowie ebenda 467—470.)

In einer größeren Sammlung von Mineralien, welche wahrscheinlich von Narsasik bei Igaliko (Grönland) stammen, fanden sich eine Anzahl seltener Mineralien, sowie einige bis jetzt noch nicht bekannt gewordene in vorzüglichen Individuen. Am meisten vertreten ist der Ägirin in einer großen Anzahl schöner Krystalle, daneben ein farbloser durchsichtiger Kataplekt in mimetisch hexagonalen Krystallen von ziemlicher Grösse, welcher nach der Analyse fast reiner Natronkataplekt ist. Ferner fand sich darunter ein neues Mineral, welches mit dem Namen Neptunit bezeichnet wird. Dasselbe krystallisiert monosymmetrisch: Axenverhältnis $a:b:c$ 1.31639:1:0.8075, $\beta = 64^\circ 22'$. Die schön spiegelnden Krystalle, welche zum Teil recht flächenreich sind, haben oktaederähnlichen Typus, sie sind vollkommen nach dem Grundprisma spaltbar, in größeren Individuen schwarz, mit einem metallartigen Glanz, in kleineren blutrot durchsichtig. Das Mineral ist sehr spröde, hat Härte = 5—6 und ein spez. Gew. = 3.234. Die chemische Analyse ergab als Mittel aus zwei Bestimmungen: SiO_2 51.73; TiO_2 17.79; FeO 10.57; MnO 5.15; K_2O 5.30; Na_2O 9.31, was mit der Formel $\text{TiO}_3(2/3\text{Fe} + 1/3\text{Mn}).\text{Si}_4\text{O}_9(3/4\text{Na}_2 + 1/4\text{K}_2)$ gut übereinstimmt. Ein weiteres neues Mineral von diesem Vorkommen wurde als Epididymit bezeichnet. Dasselbe ist chemisch identisch mit dem Eudidymit von Langesund (Norwegen), mit dessen Formel die Analyse des Epididymit die größte Übereinstimmung zeigt; aber während der erstere rhombisch ist, krystallisiert der letztere monoklin. Der Epididymit ist also die dimorphe Modifikation der Substanz $\text{Si}_3\text{O}_5\text{BeNaH}$. Von sonstigen Mineralien, welche in dieser Abhandlung näher beschrieben werden, sind zu erwähnen Krystalle von Arvfedsonit, Eudyalit und Zirkon.

Weinschenk.

Mineralanalysen, von G. LINDSTRÖM. (*Geol. Fören. Förh.* [1894] **16**, 330—335.)

3. Elpodit, ein neues Mineral von Igaliko. Unter den oben beschriebenen Mineralien fand sich noch ein feinstengeliges, gelbweißes bis leicht rötliches Mineral auf den Krystallen von Ägirin. Die chemische Analyse desselben ergab: SiO_2 59.44; ZrO_2 20.48; FeO 0.14; CaO 0.17; Na_2O 10.41; K_2O 0.13; Cl 0.13; H_2O unter 100° 3.89; H_2O beim Glühen 5.72 entsprechend der empirischen Formel $\text{RO}, \text{ZrO}_2, 3\text{H}_2\text{O}, 6\text{SiO}_2$. Die Härte des Minerals ist etwa gleich der des Quarzes, das spezifische Gewicht der rötlichen Varietäten wurde zu 2.594, der weißen zu 2.524 bestimmt; die von G. NORDENSKIÖLD ausgeführten Messungen führen zu dem Axenverhältnis: $a:b:c = 0.5117:1:0.9781$. Das Krystallsystem ist rhombisch, das Mineral erhält den Namen Elpodit.

Weinschenk.

Über einige Mineralien von Igaliko (Grönland), von G. NORDENSKIÖLD.
(*Geol. Fören. Förh.* [1894] **16**, 336—346.)

Ein weiteres Mineral desselben Fundes tritt in winzigen braungelben Oktaëdern auf, welche dem regulären System angehören. Eine qualitative Probe erwies die Abwesenheit von SiO_2 , eine partielle quantitative Analyse machte die Übereinstimmung mit Mikrolit wahrscheinlich. Unter demselben Material fanden sich spitze hexagonale Pyramiden, welche chemisch und krystallographisch mit Parisit identifiziert wurden.

Weinschenk.

Neue Untersuchungen über künstliche Bromboracite, von G. ROUSSEAU und H. ALLAIRE. (*Compt. rend.* [1894] 119, 71—73.)

In Fortsetzung der Arbeiten über künstliche Boracite (vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 196 R.) wurden verschiedene Bromboracite dargestellt, welche in Hexaëdern und Tetraëdern krystallisiert erhalten wurden, da dieselben optische Anomalien erkennen ließen. Magnesiumbromboracit entsteht durch Erhitzen von trockenem Boronatrocalcit und Magnesiumpulver in einem mit Wasserstoff verdünnten Bromstrom, sowie viel reiner, wenn man äquimolekulare Teile MgBr_2 und NaBr mit wenig Borsäure und Borax in einem Platintiegel schmilzt und langsam erkalten läßt, nach der letzteren Methode erhält man auch den Zinkbromboracit. Die analoge Kadmiumverbindung wurde erhalten durch Erhitzen von trockenem Boronatrocalcit und Kadmiumdraht im Bromstrom, ebenso die entsprechenden Mengen Kobalt- und Nickelverbindungen. Es war bei all jenen Boraciten, zu deren Darstellung Boronatrocalcit verwendet wurde, etwas CaO in isomorpher Beimengung enthalten.

Weinschenk.

Über das Rotspießglanzerz, von H. BAUBIGNY. (*Compt. rend.* [1894] 119, 737—740.)

Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführte Analysen ganz reinen Materials führten zu der allgemein angenommenen Formel $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$.

Weinschenk.

Über die Darstellung von sich aufblähendem Graphit, von H. MOISSAN. (*Bull. soc. chim. de Paris* [1894] 11-12, 837—840.)

Diejenige Varietät des Graphites, welche die Eigenschaft hat, nach dem Behandeln mit HNO_3 bei Erhitzen sich aufzublähen, erhält man, wenn man Gufseisen rasch erstarren läßt, im Kern der Schmelze, während der Graphit der Außenzonen die betreffende Eigenschaft nicht zeigt. Reiner entsteht dieselbe, wenn man Kohle in geschmolzenem Platin auflöst und nach der Erstarrung des Platins dasselbe mit Königswasser entfernt. Die so erhaltene Substanz krystallisiert in hexagonalen Tafeln, hat das spez. Gew. = 2.06—2.08 und erweist sich als reiner Graphit. Bei Erhitzung zu dunkler Rotglut liefert er salpetrige Säure und Kohlensäure unter starkem Aufblähen. Vermutlich ist letztere Eigenschaft zurückzuführen auf die Einlagerung leichter oxydierbarer, graphitartiger Substanz zwischen den Blättchen von normalem Graphit.

Weinschenk.

Untersuchung des Eisens von Orifas, von CH. MOISSAN. (*Bull. soc. chim. de Paris* [1894] 11-12, 865—867.)

Die Untersuchung einiger Proben dieses Eisens ergab die Abwesenheit von Diamant, dagegen wurde Kohle, sich aufblähender und gewöhnlicher Graphit in demselben nachgewiesen.

Weinschenk.

Künstliche Darstellung des Martit, von M. FRIEDEL. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 150—151.)

Wenn man Krystalle von Magnetit längere Zeit auf dem Gebläsefeuer erhitzt, wandeln sie sich unter Beibehaltung ihrer Form in Eisenoxyd um; die natürlichen Vorkommnisse von Martit sind also wohl auch als pseudomorph aufzufassen.

Weinschenk.

Neue Untersuchung des Fiorit, von A. DAMOUR. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 151—153.)

Die chemische Untersuchung der warzenförmigen Aggregate von Fiorit ergab, daß es sich um wasserhaltige Kieselsäure mit Einschlüssen von Kieselflußsäure handelt.

Weinschenk.

Über Nachbildung von Anhydrit, von R. BRAUNS. (*Jahrb. Mineral.* [1894] II., 257—264.)

Läfst man auf einem Objektglas je einen Tropfen einer Lösung von KCl, NaCl, von $MgSO_4$ und von $CaCl_2$ langsam diffundieren und verdunsten, so scheiden sich Kryställchen von Anhydrit aus. Dieselben werden von reinem Wasser unter Gypsbildung aufgelöst. Die Verhältnisse, unter welchen sich hier der Anhydrit bildet, nähern sich denjenigen in der Natur und gleichzeitig wird die leichte Umsetzbarkeit von Anhydrit in Gyps durch die cirkulierenden Gewässer verständlich.

Weinschenk.

Über das chemische Verhalten einiger dimorpher Mineralien, von C. DÜLTER. (*Jahrb. Mineral.* [1892] II, 265—277.)

Eine größere Anzahl dimorpher Mineralien wurden mit zersetzenden Agentien behandelt und die so erhaltenen Lösungen und Zersetzungsprodukte quantitativ untersucht. Es ergab sich, daß Andalusit und Disthen von geschmolzenem KOH, von Natronhydratlösung bei hoher Temperatur, von 10%igem HF, sowie beim Behandeln im trockenen HCl und im Cl-Strom ziemlich gleich angegriffen werden. Ähnliche Versuche mit Orthoklas und Mikroklin, Epidot und Zoisit, Enstatit und Anthophyllit, Aktinolith und Diopsid gaben keine ausschlaggebenden Resultate. Von Markasit ward mit Sodalösung im geschlossenen Rohr weniger gelöst als von Pyrit, gleichzeitig entstehen Neubildungen beider Mineralien, und ebenso bildeten sich beim Behandeln von Zinkblende und Wurtzit Kryställchen beider Mineralien, welche im übrigen nur geringe Löslichkeitsunterschiede aufweisen.

Weinschenk.

Beiträge zur Kenntnis des Nephelins und des Davyns, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral. Beil.-Bd. 9*, 466—479.)

Aus den Ätzfiguren des Nephelins auf den Prismenflächen ergibt sich die Zugehörigkeit des Nephelins zu der trigonal trapezoëdrischen Klasse, wie dies BAUMHAUER schon 1882 nachgewiesen hat. Der krystallographisch sehr nahestehende Davyn dagegen giebt holoëdrische Ätzfiguren. Eine Unterscheidung der beiden oft ähnlich aussehenden Mineralien giebt ihr Verhalten gegen HNO_3 , welche den Nephelin kaum, den Davyn dagegen leicht angreift.

Weinschenk.

Über die chemische Natur des Stauroliths, von C. RAMMELSBERG. (*Math. naturw. Mitteil. aus d. Sitzungsber. kgl. Akad. Berlin* [1894] 161—164 und *Jahrb. Mineral., Beil.-Bd. 9*, 480—484.)

Im Gegensatz zu der von PENFIELD (vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 117 Ref.) aus der Analyse geschlossenen Formel des Stauroliths als eines basischen Orthosilikates kommt der Verfasser durch Berechnung einer größeren Anzahl von älteren und neueren Analysen des Minerals zu der Ansicht, daß die von PENFIELD angenommene Formel nur für eine gewisse Gruppe (II) von Gliedern der Reihe Gültigkeit hat, neben welchen noch zwei andere anzunehmen sind, welche sich von dieser durch Subtraktion resp. Addition eines Moleküls $R_4Si_3O_{18}$ unterscheiden. Die Staurolithe werden als Viertelsilikate aufgefaßt und auf folgende Molekularverhältnisse zurückgeführt:

I	II	III	
H_8SiO_6	H_8SiO_6	H_8SiO_6	
$2R_4SiO_6$	$2R_4SiO_6$	$2R_4SiO_6$	
$4R_4Si_3O_{18}$	$5R_4Si_3O_{18}$	$6R_4Si_3O_{18}$	Weinschenk.

Beiträge zur Erklärung über die Entstehung des Magnesits und Dolomits, von F. W. PFAFF. (*Jahrb. Mineral., Beil.-Bd. 9*, 485—507.)

Eine Anzahl von Versuchen wurde ausgeführt, durch welche eine Entstehung von Dolomit unter den in der Natur vorhandenen Umständen ermöglicht werden sollte. Es gelang nun auch, kalkhaltiges Magnesiumkarbonat, sowie Dolomit krystallisiert zu erhalten in konzentrierter Kochsalzlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Ammoniaksalzen, wenn dieselbe in einem Kohlensäurestrom eingedampft wurde. Diese Substanzen finden sich alle z. B. bei einem absterbenden Korallenstock, und es läßt sich somit die Umbildung derselben in Dolomit leichter erklären. *Weinschenk.*

Über den Kieselsäure- und Quarzgehalt mancher Granite, von STANISLAUS ZALESKI. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 343—359.)

Es wurde versucht, in einigen Graniten den Quarzgehalt quantitativ zu bestimmen, was aber nach den angewandten mechanischen Methoden nur sehr unvollkommen möglich ist; durch Vergleichung mit dem Gesamtkieselsäuregehalt der Gesteine kommt der Verfasser zu dem Schlufs, dafs man den Granit nicht als Syenit + Quarz ansehen darf. *Weinschenk.*

Über die mineralogische und chemische Zusammensetzung einiger Granite und Porphyrite des Bachergebirges, von A. PONTONI (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 360—374.)

Die Hämatite von Clinton in den östlichen Vereinigten Staaten, von C. H. SMYTH JUN. (*Zeitschr. prakt. Geol.* [1894], 304—313.)

Der Verf. kommt durch eine eingehende Untersuchung dieser Erzlagerrstätten, welche oft sehr mächtige geschichtete Einlagerungen in den Schichten der Clintonformation bilden, zu der Überzeugung, dafs sie nicht sekundär durch Substitution eines ursprünglichen Kalksteins mit Hilfe der aus den umgebenden Schichten ausgelaugten Erztheile entstanden sein können. Vielmehr haben die eisenhaltigen Lösungen schon vor der Gesteinsverfestigung in Form von Bächen und Sümpfen gewirkt und wurden hier theils durch Oxydation niedergeschlagen, theils ersetzten sie die Kalkbestandteile angeschwemmter Muschelreste. *Weinschenk.*

Der Altenburg-Graupener Zinnerzlagerrstättendistrikt, von KARL DALMER. (*Zeitschr. prakt. Geol.* [1894], 313—322.)

Die Art der Ausbildung der Zinnerzlagerrstätten und ihr Verhältnifs zur kiesigblendigen Bleierzformation machen es wahrscheinlich, dafs beide in genetischem Zusammenhang mit der Eruption von Granitmassen stehen und zwar sind dann die Bedingungen zur Bildung der letzteren in der Hauptsache erst in gröfserer Entfernung vom Granit gegeben als dies für erstere der Fall ist. *Weinschenk.*

Bücherschau.

Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Zugleich Einführung in das Studium der Chemie, von Prof. Dr. ERNST V. MEYER. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig, Verlag von VEIT & Co. 522 Seiten. Preis 10 Mark.

Der Umfang dieser zweiten Auflage ist um etwa $3\frac{1}{2}$ Bogen grösser als derjenige der ersten Auflage, und es ist der Inhalt dieses Werkes durch Aufnahme neuerer Forschungen, sowie auch durch weitere Beleuchtung der früheren Geschichte der Chemie bedeutend vervollständigt. Auch diese Auflage der v. MEYERSchen „Geschichte der Chemie“ ist älteren Studierenden der Chemie sehr zum Studium zu empfehlen.

Krüß.

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, Für Anfänger und Geübtere, von Prof. Dr. C. REMIGIUS FRESENIUS. Sechzehnte, neu bearbeitete und verbesserte Auflage. Braunschweig, Verlag von FR. VIEWEG & SOHN. Erste Abteilung. 464 Seiten. Preis 9 Mark.

Diese neue, verbesserte Auflage des allbekannten grossen Lehrbuches der analytischen Chemie von FRESENIUS ist im gleichen Rahmen wie die früheren Ausgaben gehalten. Dafs zur Zeit die sechzehnte Auflage dieses so umfangreichen Werkes erscheint, ist zugleich der beste Beweis für den mannigfachen Nutzen, welchen dieses Buch Vielen bei der chemischen Arbeit im Laboratorium gebracht hat.

Krüß.

Über einige Fundamentalsätze der Chemie, insbesondere das DALTON-AVOGADROSche Gesetz. Eine historische Untersuchung zur Ergänzung der Lehr- und Handbücher, von Dr. HEINRICH DEBUS. Kassel, Verlag von GUSTAV KLAUNIG. 99 Seiten. Preis 2 Mark.

Diese historische Betrachtung über die Entwicklung der chemischen Atomtheorie, sowie über die Auffindung der Wege zur Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte wird in chemischen Kreisen ohne Zweifel mit lebhaftem Interesse gelesen werden. Besonders gilt dies von den ersten Abschnitten, in denen mit Nachdruck darauf hingewiesen wird, dafs LAVOISIER nicht als Entdecker der Unzerstörbarkeit der Materie zu betrachten sei. BOYLE, BLACK, MEYER, WENZEL, LAVOISIER und DALTON haben viele quantitative Bestimmungen gemacht, ohne des Prinzips von der Beharrung der Materie Erwähnung zu thun, und wer eine Analyse unternimmt in der Erwartung, ein wissenschaftliches Resultat zu erhalten, nimmt das Prinzip von der Unzerstörbarkeit der Materie als einen Grundsatz a priori an. Das wesentliche Verdienst LAVOISIERS ist es, im Anschluß an die Entdeckung des Sauerstoffs durch SCHEELE und PRIESTLEY die qualitative Zusammensetzung der wichtigsten Körper durch Bestimmungen quantitativer Natur richtig ermittelt zu haben. Auch die historische Entwicklung der atomistischen Anschauungen, welche DALTON bis zu einem gewissen Grade als bekannt voraussetzte, ist in dieser historischen Skizze in sehr klarer Weise gegeben.

Bei dieser ganzen Betrachtung hat das Gesetz von den konstanten Proportionen keine Erwähnung gefunden; allerdings ist dieses auch nicht absolut nötig zur Entwicklung des in dem Buche eingeschlagenen Gedankenganges; auch mag dieses Gesetz stillschweigend als bekannt vorausgesetzt worden sein.

Immerhin wäre bei dieser kritisch-historischen Betrachtung günstige Gelegenheit gewesen, darauf hinzuweisen, wie in verschiedenen Lehrbüchern in fälschlicher Weise mitgeteilt ist, daß DALTON das Gesetz von den konstanten Proportionen entdeckt habe. Dieses war zuvor schon bekannt und wurde nach BERTHOLLETS Angriffen auf dasselbe von PROUST abermals festgelegt. DALTON hat dann durch seine Untersuchungen über die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen das Gesetz der multiplen Proportionen dargethan. *Krüss.*

Die Resultate der Ätzmethode in der krystallographischen Forschung,
von Dr. H. BAUMHAUER. Mit 21 Textfiguren und einer Mappe mit
48 Mikrophotogrammen auf 12 Tafeln in Lichtdruck. Leipzig, Verlag
VON WILHELM ENGELMANN. 1894. 131 S. Preis 16 Mark.

Die Methode der Ätzung von Krystallen, welche namentlich in neuerer Zeit so viele wichtige Anhaltspunkte für die Krystallographie ergeben hat, findet man hier in kurzer übersichtlicher Weise von dem Verfasser dargestellt, der selbst einer der ersten war, welche die Wichtigkeit dieser Art der Untersuchung betont haben. In der Einleitung wird zunächst ein Überblick über das Wichtigste gegeben, was bis jetzt in Bezug auf die Anwendung der Methoden und die damit erhaltenen Resultate, speziell in Bezug auf Krystallstruktur, ausgeführt wurde. Den Hauptteil des Buches bildet die eingehende Besprechung der Ergebnisse der Ätzung an 12 verschiedenen Mineralien, welche durch die prachtvollen Abbildungen in Lichtdruck, die in der Mappe beigegeben sind, illustriert werden. An der Hand dieser übersichtlichen Beschreibung, sowie der vorzüglichen Abbildungen ist es ein leichtes, sich über die verschiedensten Erscheinungen zu orientieren, welche durch die Ätzung der Krystalle enthüllt werden, und deren Deutung für den Aufbau der Krystalle zu finden. *Weinschenk.*

Physikalische Krystallographie und Einleitung in die krystallographische Kenntnis der wichtigeren Substanzen, von P. GROTH.
Dritte, vollständig neubearbeitete Auflage. I. und II. Abteilung. Physikalische und geometrische Eigenschaften der Krystalle. Bogen 1—33,
Fig. 1—575 im Text und 3 Tafeln. Leipzig, Verlag von WILHELM ENGELMANN. 1894. Preis 18 Mark.

Die neue Auflage der physikalischen Krystallographie von GROTH erscheint für den Chemiker hauptsächlich von dem Gesichtspunkte aus von Wichtigkeit, als sie, ganz auf den neuesten Anschauungen der Physik basiert, in elementarer Weise die Ableitung der Krystallformen von der physikalischen Beschaffenheit der Krystalle giebt. Es wird somit die Krystallform als physikalische Eigenschaft aufgefaßt, welche in der Molekularstruktur der Krystalle begründet ist. Die Neubearbeitung dieses Werkes bietet durch die leichtfaßliche Art und Weise, in welcher die Beziehungen zwischen der Struktur einer Substanz, ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Form dargelegt sind, ein wertvolles Hilfsmittel für alle diejenigen, welche sich mit der physikalischen Chemie der festen Körper beschäftigen. Die Anordnung des Stoffes im Großen ist dieselbe, wie in der früheren Auflage, aber die einzelnen Abteilungen haben eine vollständige Neubearbeitung erfahren, welche allen neuen Ergebnissen der Physik wie der Krystallographie in vollstem Maße Rechnung trägt. *Weinschenk.*

GERHARD KRÜSS †.

Im Augenblick, da dieses Heft zum Druck gegeben wird, kommt die erschütternde Nachricht von dem Tode des Begründers dieser Zeitschrift:

Herr Professor Dr. KRÜSS
ist in der Frühe des 3. Februar gestorben.

Wir können den Lesern dieser Zeitschrift jetzt nur diese kurze Anzeige machen und behalten uns vor, aus berufener Feder einen ausführlichen Bericht über den Lebensgang des hervorragenden Lehrers und Gelehrten zu bringen.

Die Redaktion.
I. V.: Dr. H. MORANT.

Die Verlagsbuchhandlung.
LEOPOLD VOSS.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

II. Mitteilung.

Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

JÖRGENSEN¹ hat kürzlich eine Abhandlung über die Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen veröffentlicht, welche die Ergänzung bildet zu seiner früher veröffentlichten Mitteilung.² So interessant und wichtig die thatsächlichen Resultate der meisterhaft durchgeführten experimentellen Untersuchungen sind, so ist es doch zu bedauern, daß JÖRGENSEN durch Einzwängung der aufgefundenen Thatsachen in eine denselben nicht gerecht werdende Theorie, die Erkenntnis der thatsächlich äußerst einfachen Verhältnisse, die bei den Metallammoniaksalzen vorliegen, weiteren Kreisen verschließt, und dadurch die vollkräftige Einwirkung dieser Thatsachen auf den Entwicklungsgang unserer theoretischen Anschauungen, wenn nicht vollständig, so doch zum größten Teil verhindert.

Da JÖRGENSEN in beiden erwähnten Abhandlungen meine veröffentlichten Ansichten³ über die Konstitution der Metallammoniaksalze einer den neu gefundenen Thatsachen, nach meiner Ansicht, nicht entsprechenden Kritik unterzogen hat, und ich dieser Kritik auch nicht den Schein der Berechtigung wahren möchte, so sehe ich mich veranlaßt, schon jetzt dieselbe zurückzuweisen, obwohl zahlreiche, im Laufe der Entwicklung heranzuziehende neue Beobachtungen erst jetzt in meinem Laboratorium ausgearbeitet werden.

Ich kann die Zurückweisung der erwähnten Kritik um so weniger verschieben, als dem von JÖRGENSEN⁴ ausgesprochenen Satz: „Dies scheint mir um so mehr angezeigt, weil WERNERS Theorie von mehreren Seiten mit großem Beifall empfangen worden ist — allerdings kaum von derjenigen Seite, welche sich eingehender mit den Metallammoniaksalzen beschäftigt hat, —“ bei näherer Betrachtung doch wohl die Bedeutung zukommt: Alle diejenigen, die WERNERS

¹ Diese Zeitschr. 7, 289.

² Diese Zeitschr. 5, 147.

³ Diese Zeitschr. 3, 267.

⁴ Diese Zeitschr. 7, 317.

Theorie weniger subjektiv beurteilen als JÖRGENSEN, sind ihrer ungenügenden Kenntnisse wegen nicht in der Lage, zwischen zwei sich einander gegenüber stehenden Theorien das richtige Urteil zu fällen, und ich doch gegen diese einseitige Auffassung der wissenschaftlichen Diskussion energisch protestieren möchte.

Ich kann andererseits auf die Kritik JÖRGENSENS auch darum eingehender eintreten, weil meine Beobachtungen in ihrer heutigen Gestalt schon zeigen, auf wie schwachem Boden die Einwände aufgebaut sind, die JÖRGENSEN gegen meine Ansichten ins Feld führt.

Die Zahl der Fragen, in denen die Entwicklungen von JÖRGENSEN und meine Ansichten zu ganz verschiedenen Folgerungen führen, ist sehr groß. Es erscheint mir deshalb im Interesse des allgemeinen Verständnisses und zur Klärung der ganzen Sachlage zunächst angezeigt, die einzelnen Streitfragen, die sich aus den verschiedenen Auffassungen über die Konstitution der Metallammonialsalze ergeben, als solche zu erörtern, in ihrer Tragweite zu charakterisieren und zum Austrag zu bringen. Erst nach vollständiger Erledigung der wichtigsten Einzelfragen werde ich durch einen eingehenden Vergleich der beiden Systeme und ihrer Folgerungen den zusammengefaßten Beweis erbringen, daß die von JÖRGENSEN verteidigte Ansicht, daß homologe Stickstoffwasserstoffketten, durch Aneinanderlagerung von NH_3 Molekülen entstanden, bestehen, unhaltbar ist. Schon jetzt auf alles das einzugehen, was JÖRGENSEN über die Entwicklung des Valenzbegriffes in seiner V. Abhandlung¹ aussagt, hätte darum keinen Nutzen, da die in Betracht kommende fundamentale Frage erst nach der endgültigen Lösung bestimmter Einzelprobleme mit Erfolg diskutiert werden kann. Doch möchte ich nicht unterlassen, die Art und Weise wie JÖRGENSEN meine Ansichten zu Boden zu werfen sucht, etwas heller zu beleuchten.

Zunächst sucht er meine Entwicklungen schon dadurch zu diskreditieren, daß er dieselben in offenen Aufruhr hinstellt mit dem Valenzbegriff² „Von der Valenzlehre abzusehen, ist jedoch im Augenblick dasselbe, als jede theoretische Erklärung von der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen aufzugeben.“ Und nun wird die ganze historische Entwicklung unserer Wissenschaft mit den bestklingendsten Namen gleichsam vorgeschoben, um JÖRGENSEN die gesicherte Stellung zu verleihen, von der aus er den

¹ Diese Zeitschr. 7, 167.

² Diese Zeitschr. 7, 147.

Begriff der Valenz gegen Angriffe schützt, die kaum jemand, ich aber sicher nicht gegen denselben gerichtet habe.

Gewiss, die Valenz erscheint als der durch die Entwicklung unserer Wissenschaft notwendig bedingte, den Schlussstein einer grossen Entwicklungsperiode darstellende Grundbegriff; davon bin ich überzeugt wie jeder Chemiker. Allein zwischen der Annahme dieses Grundbegriffes, den uns das Experiment als eine Zahl übergiebt, und der Annahme aller möglichen Vorstellungen und Variationen, die einzelne Schulen oder auch einzelne Forscher in den Valenzbegriff hineingelegt haben, — zwischen der Annahme des Valenzbegriffes und der Annahme, dass er der einzige Begriff sei, der den Aufbau der chemischen Moleküle regelt, besteht ein formeller, prinzipieller Unterschied; dem Vorwurf, man greife den Valenzbegriff an, wenn man sich gegen jene durch keinen organischen Zusammenhang mit dem Valenzbegriff verbundenen Spezialansichten auflehnt, geht deshalb jede Berechtigung ab. Der Vorwurf JÖRGENSENS trifft mich nicht, meine Theorie ist kein Angriff auf den Valenzbegriff, sie stellt nur einen Angriff auf die zahlreichen, heute vielfach verbreiteten, fast von einem Chemiker zum anderen variierenden Spezialanschauungen über die Valenz dar.

Meine Ansichten stehen nicht in Gegensatz zum Valenzbegriff, und ich kann deshalb, ohne denselben schon jetzt eingehender zu erörtern, und mit der Überzeugung, dass ich mit demselben nicht in Konflikt kommen werde, die Streitfragen diskutieren, die zuerst gelöst sein müssen, bevor man an eine eindeutige Definition des Valenzbegriffes selbst treten kann.

Im folgenden sollen drei Fragen näher besprochen werden, und zwar die folgenden:

1. Ist es gerechtfertigt, wie es JÖRGENSEN thut, die Frage nach der Konstitution der Platinammoniakverbindungen von der Frage nach der Konstitution der anderen Metallammoniakverbindungen (Co, Cr, Rh) zu trennen?

2. Ist eine vollständige Substitution der Ammoniakmoleküle durch Wasser in den Kobaltammoniaksalzen möglich, und welches ist die Konstitutionsformel des Dichrokobaltchlorids?

3. Welche Konstitution hat das Triamminkobaltnitrit?

An diese letztere Frage werde ich als Weiterentwicklung meiner Theorie das Problem der Konfigurationsbestimmung der geometrisch

isomeren Kobaltammoniaksalze anschliessen und dasselbe für den einfachsten Fall $\left(\frac{MA_4}{X_2}\right)X'$ endgültig lösen.

1. Über die Trennung der Frage nach der Konstitution der Platinammoniaksalze von der Frage nach der Konstitution der anderen Metallammoniakverbindungen.

In der von JÖRGENSEN über meine Ansichten eröffneten Diskussion trennt er die Erörterung der Konstitutionsfrage der Platinammoniakverbindungen von derjenigen der Chrom- und Kobaltsalze, weil, wie er sagt, der Unterschied in den Eigenschaften dieser Verbindungen zu groß sei. Ich verstehe den Beweggrund, der JÖRGENSEN hierbei leitet, vollständig. Die von MIOLATI und mir in der Platinreihe aus den Werten der molekularen elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten tatsächlichen Konstitutionsverhältnisse haben, infolge der großen Beständigkeit der Metallammoniakverbindungen des Platins, so eindeutige Resultate ergeben, daß es wie eine Negation der Thatsachen erscheinen würde, wollte man dem Homologieprinzip zu Liebe den Platosammin- und Platosemidiamminverbindungen auch fernerhin die Formeln $Pt\left\langle\begin{smallmatrix} NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{smallmatrix}\right\rangle$ und $-Pt\left\langle\begin{smallmatrix} NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{smallmatrix}\right\rangle$ zuerteilen, und die Isomerie der Platinammin- und Platinisemidiamminverbindungen auch heute noch durch die Formeln $\begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}\rangle Pt\left\langle\begin{smallmatrix} NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{smallmatrix}\right\rangle$

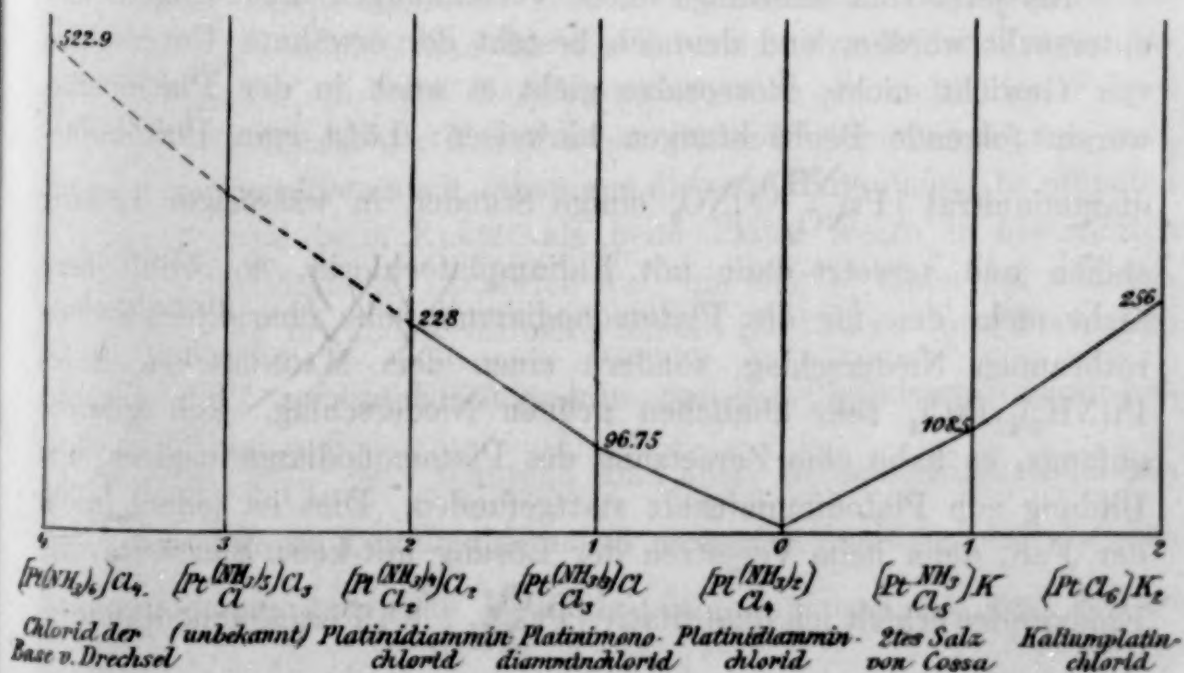
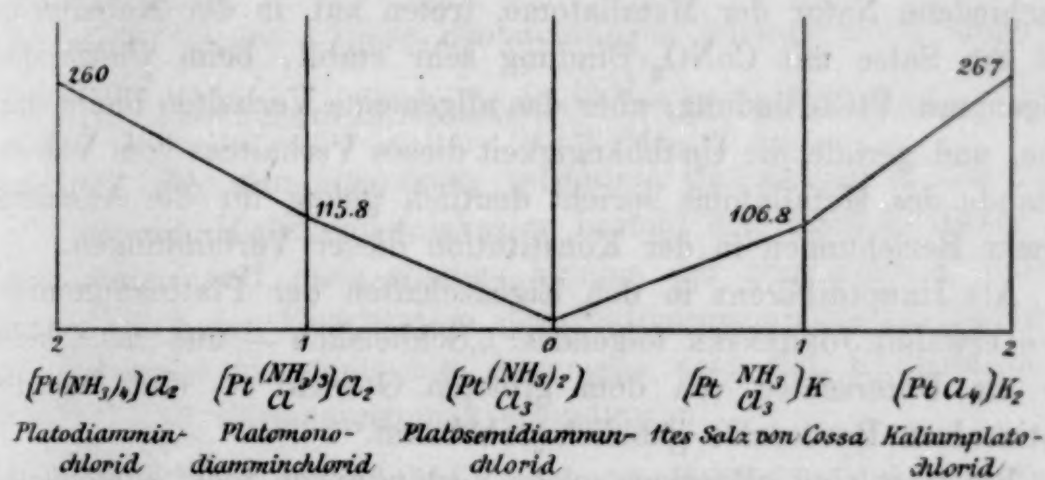
und $\begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}\rangle Pt-NH_3-NH_3-Cl$ ausdrücken. Ich erinnere zunächst nur an die Thatsache, daß die Leitfähigkeiten der beiden letzteren Verbindungen in einer Verdünnung von 1000 Liter als Anfangswerte $\mu=3.52$ und $\mu=6.92$ ergeben haben. Daß sich dieses Ergebnis, welches mit dem beim Triamminkobaltnitrit gefundenen vollkommen übereinstimmt, nicht wohl mit der Ansicht, einzelne Chloratome seien an Ammoniak gebunden, vereinigen läßt, liegt auf der Hand, und da auch Formeln analog der von JÖRGENSEN beim Kobalttriammin-

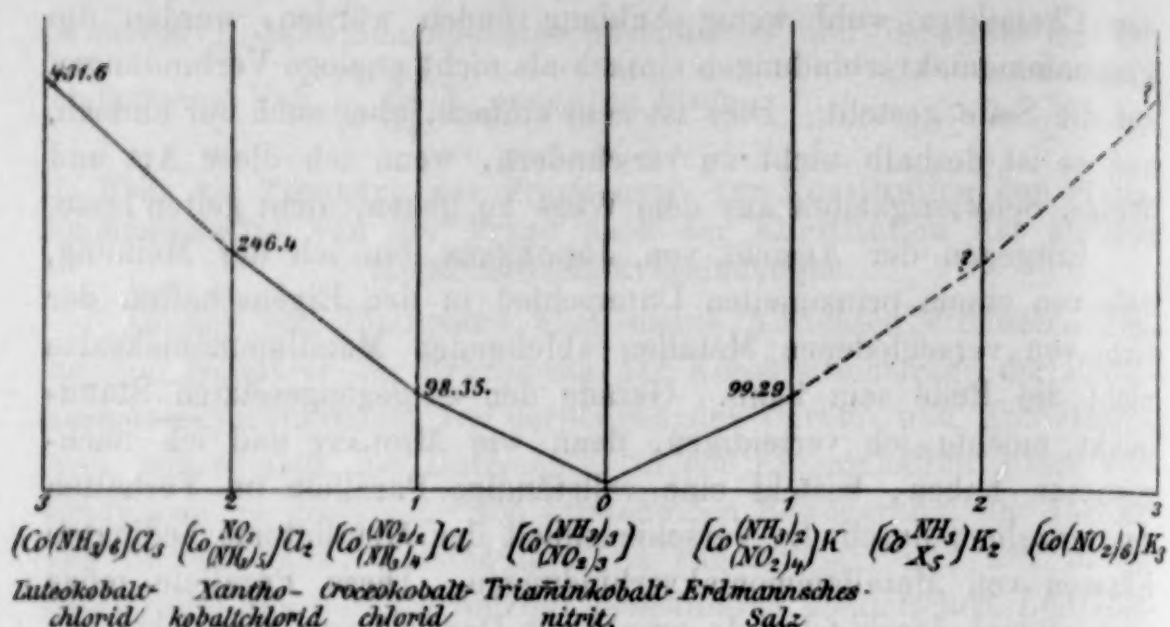
nitrit neuerdings aufgestellten $Co.\left(\begin{smallmatrix} NO_2 \\ NH_3 \\ NO_2 \end{smallmatrix}\right)_3$ und die etwa fol-

gende Bilder ergeben: $Pt\left\langle\begin{smallmatrix} Cl \\ NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \\ Cl \end{smallmatrix}\right\rangle$ und $Pt(NH_3)_2-\begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$, bei

den Chemikern wohl wenig Anklang finden würden, werden die Platinammoniakverbindungen einfach als nicht analoge Verbindungen auf die Seite gestellt. Dies ist sehr einfach, aber auch nur einfach, und es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn ich diese Art und Weise, Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, nicht gelten lasse.

Entgegen der Ansicht von JÖRGENSEN bin ich der Meinung, daß von einem prinzipiellen Unterschied in den Eigenschaften der sich von verschiedenen Metallen ableitenden Metallammoniaksalze nicht die Rede sein kann. Gerade den entgegengesetzten Standpunkt möchte ich verteidigen, denn wie MIOLATI und ich nachgewiesen haben, besteht eine vollständige Parallele im Verhalten der einzelnen durch die Verschiedenheit der Metallatome bedingten Klassen von Metallammoniakverbindungen. Diese Parallele möge noch einmal durch folgende graphische Darstellung der molekularen Leitfähigkeiten in Erinnerung gebracht werden.





Unterschiede in der Festigkeit der Bindungen, bedingt durch die verschiedene Natur der Metallatome, treten auf, in der Kobaltreihe sind die Salze mit CoNO_2 -Bindung sehr stabil, beim Platin diejenigen mit PtCl -Bindung, aber das allgemeine Verhalten bleibt dasselbe, und gerade die Unabhängigkeit dieses Verhaltens vom Valenzzustande des Metallatoms spricht deutlich genug für die Annahme intimer Beziehungen in der Konstitution dieser Verbindungen.

Als Hauptdifferenz in den Eigenschaften der Platinammoniaksalze erwähnt JÖRGENSEN folgendes: „Schließlich — und das scheint mir ein Unterschied von dem größten Gewicht — sind bei den Platinsalzen Roseosalze gänzlich unbekannt.“

Bis jetzt sind allerdings solche Verbindungen nicht eingehender untersucht worden, und dennoch besteht der erwähnte Unterschied von Gewicht nicht; Roseosalze giebt es auch in der Platinreihe, worauf folgende Beobachtungen hinweisen: Lässt man Platomonodiamminnitrat $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3)_2$ einige Stunden in wässriger Lösung stehen und versetzt dann mit Kaliumplatochlorid, so erhält man nicht mehr den für die Platomonodiamminreihe charakteristischen rotbraunen Niederschlag, sondern einen dem MAGNUSSchen Salze $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ sehr ähnlichen grünen Niederschlag. Ich glaubte anfangs, es habe eine Zersetzung des Platomonodiamminsalzes und Bildung von Platodiamminsalz stattgefunden. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn beim Versetzen der Lösung mit konz. Salzsäure und Eindampfen erhielt ich quantitativ $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl})_2$ Platinimonodiammin-

chlorid. Der grüne Niederschlag ist ein MAGNUSSches Salz, in dem ein Ammoniakmolekül durch ein Wassermolekül ersetzt ist. Schon beim längeren Liegen an der Luft, oder sehr schnell beim Erwärmen auf 50—60° entweicht das Wasser und man erhält wieder ein braunes Salz.

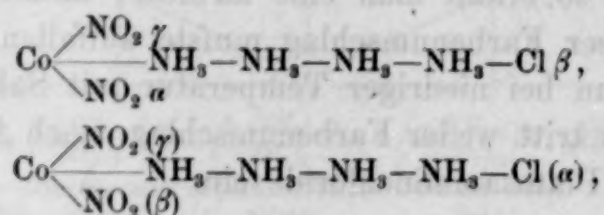
Auch in anderen Fällen bestehen sicher Roseosalze.

Verreibt man das gelb gefärbte Platosamminchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ mit Silberoxyd, so erhält man eine farblose, alkalisch reagierende Flüssigkeit; dieser Farbumschlag mußte auffallen. Die erhaltene Lösung kann nun bei niedriger Temperatur mit Salzsäure neutralisiert werden, es tritt weder Farbumschlag, noch Abscheidung des schwerlöslichen Platosamminchlorids ein.

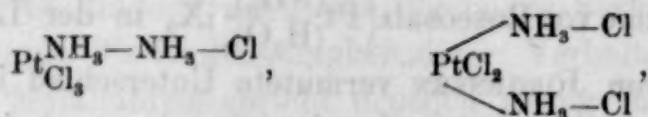
Erst bei längerem Stehen, Erwärmen oder Versetzen mit einem Überschufs konz. HCl färbt sich die Lösung gelb, und es scheidet sich $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ aus. Diese Beobachtungen können kaum anders als durch die Annahme von Roseosalz $(\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2)\text{X}_2$ in der Lösung erklärt werden. Der von JÖRGENSEN vermutete Unterschied in den Eigenschaften der Platinammoniaksalze besteht also auch in dieser Hinsicht nicht, und nach alledem komme ich zum Schlufs, dafs die Frage nach der Konstitution der Platinammoniakverbindungen eng verknüpft bleiben muß mit derjenigen nach der Konstitution der Kobalt- und Chromammoniakverbindungen.

Kann somit einerseits in den Eigenschaften der betreffenden Verbindungen kein Grund für die Trennung der beiden Fragen gefunden werden, so zieht dieselbe andererseits so nachteilige Folgen für die Erkenntnis der Konstitution dieser Verbindungen nach sich, dafs man derselben auch schon aus diesem Grunde nicht beipflichten kann. Sowohl beim Kobalt als beim Platin treten in bestimmten Fällen eigentümliche Isomerien auf; um nur je einen der wichtigsten Fälle zu erwähnen, erinnere ich an die Croceo- und Flavosalze $(\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4)\text{X}$ und die Platiniammin- und die Platinisemidiamminverbindungen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$. Während man unter Berücksichtigung der aus den molekularen Leitfähigkeiten zu ziehenden Schlüsse, dafs bei den ersten Salzen komplexe Radikale $(\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4)$ und bei den beiden

Platinsalzen Verbindungen mit dem komplexen Radikal $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_4 \end{smallmatrix}\right)$ vorliegen, zur Erkenntnis gelangt, daß allgemein ein Radikal $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{A}_2 \\ \text{A}_4 \end{smallmatrix}$ in zwei verschiedenen isomeren Zuständen existenzfähig ist, also diese Isomerie auf dieselbe Grundursache zurückführt, so muß man bei Abtrennung der Platinammoniakverbindungen zunächst bei den Kobaltiaxsalzen zu der unwahrscheinlichsten Hypothese, der Verschiedenheit von Valenzen, greifen,



ganz abgesehen davon, daß schon die Annahme von Ammoniakketten nichts weniger als bewiesen ist, und muß sodann die Isomerie der Platinammin- und Platinisemidiamminsalze durch Formeln ausdrücken



die erstens die Eigenschaften dieser Verbindungen nicht erklären und zweitens den genau analogen Isomeriefall in der Platinreihe ganz anders erklären (durch verschiedene Länge der Ammoniak-kette) als in der Kobaltreihe (durch verschiedene Valenzen).

So klar hervortretende Analogien im Verhalten nahe verwandter Verbindungsklassen, wie sie durch die Leitfähigkeitskurve und durch das Auftreten einer speziellen Isomerie bei Komplexen $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{A}_4 \\ \text{A}_2 \end{smallmatrix}$ in den uns hier interessierenden Reihen charakterisiert werden, müssen auf analoge Konstitution dieser Verbindungen zurückgeführt werden. Jede Theorie, die denselben gerecht werden soll, muß für die analogen Thatsachen in den Formeln analoge Ursachen zum Ausdruck bringen; gelingt dies nicht, so ist man darum nicht berechtigt, nicht passende Beobachtungen einfach auf die Seite zu stellen.

Ich kann deshalb bei einer Diskussion der Konstitution der Metall ammoniaksalze auch vorläufig nicht von der vollständigen Berücksichtigung der Platinammoniakverbindungen absehen, im Gegensatz zu JÖRGENSEN.

2. Über die Konstitution des Dichrokobaltchlorids und die Substitutionsfähigkeit von Ammoniak durch Wasser in den Kobaltiaksalzen.

Sieht man ab von der Entwicklung bestimmter theoretischer Vorstellungen über die Konstitution der Metallammoniaksalze, deren Wert in der allgemeinen Übersicht der bekannten Verbindungen und in der Zurückführung ihrer Eigenschaften auf ein gemeinschaftliches Grundprinzip beruht, so besteht beim heutigen Stand unserer Kenntnisse die wichtigste Aufgabe der Chemie der Metallammoniakverbindungen darin, bei neu erforschten Klassen dieser Verbindungen die charakterisierenden Eigenschaften in einer von jeglicher Theorie unabhängigen Form zu beschreiben, um durch objektive Darstellungsweise auch den dem Gebiete ferner stehenden Forscher die Beziehungen erkennen zu lassen, die die neuen Verbindungsklassen mit den früher untersuchten verknüpfen.

Dies möge hier für das Dichrokobaltchlorid versucht werden. Aus den Eigenschaften dieses Salzes ergeben sich so mannigfaltige Beziehungen zu anderen, ihrem Wesen nach klar erkannten Kobaltiaksalzen, daß diese Beziehungen uns einen wichtigen Wink ergeben müssen für die Beurteilung der Konstitution des Dichrokobaltchlorids.

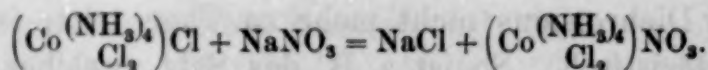
Dichrokobaltchlorid ist eine Verbindung der Formel $\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl}_3$. Das Wasser kann aus demselben nicht ohne Zersetzung entfernt werden, es gehört somit zur Konstitution. Das Salz ist grün gefärbt, doch zeigt dasselbe sehr starken Dichroismus, und erscheinen die Krystalle deshalb braun bis schwarz. In den Derivaten jedoch, in denen der Dichroismus nicht mehr zu Tage tritt, ist die grüne Farbe charakteristisch. So ist z. B. das Salz, welches durch doppelten Umsatz aus Dichrokobaltchlorid und Kaliumdiamminkobaltnitrit entsteht und von dem noch die Rede sein wird, lebhaft grün gefärbt.

In Wasser löst sich Dichrochlorid zunächst mit rein grüner Farbe, doch ist diese Färbung bei gewöhnlicher Temperatur äußerst vergänglich, bei 0° dagegen einige Zeit beständig. Doch auch bei dieser Temperatur geht sie bald in grünblau, blau, violett und zuletzt in rosa über. Der Farbenwechsel der Lösung wird jedoch nicht von einer tieferen Zersetzung des Dichrochlorids begleitet, denn beim Eindunsten der Lösung oder beim Versetzen derselben mit

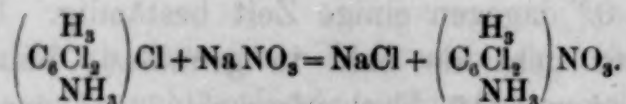
konz. Salzsäure erhält man unverändertes Dichrokobaltchlorid. Es ist somit wahrscheinlich, daß der Farbenwechsel, wie in vielen anderen beobachteten Fällen, durch einen Hydratationsprozeß bedingt wird.

Wenn wir in der Klasse der Kobaltiaxsalze nach Verbindungen suchen, die ein analoges Verhalten zeigen, so finden wir bei den Praseosalzen $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ eine solche Übereinstimmung in den Eigenschaften, daß die Annahme, Dichrosalze und Praseosalze stehen in sehr naher Beziehung zu einander, sich gleichsam aufdrängt. Die Praseosalze sind, wie es schon der Name andeutet, grün, sie lösen sich mit grüner Farbe in Wasser, auch hier ist die Färbung sehr unbeständig, sie geht bald in violett und zuletzt in rosa über, und auch in diesem Falle hat keine tiefgreifende Zersetzung stattgefunden, denn aus der Lösung kann grünes Praseosalz zurückgewonnen werden. Die Analogie ist vollkommen, und vergleicht man nun noch die Formeln der beiden Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}.\text{Cl}_3$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, so kommt man zum Schluss: die Dichrosalze sind Praseosalze, in denen ein Molekül Ammoniak durch ein Molekül Wasser ersetzt ist.

In den Praseosalzen unterscheidet sich bekanntlich ein negativer Rest von den beiden anderen durch seine leichtere Reaktionsfähigkeit; die Praseosalze verhalten sich in manchen chemischen Reaktionen anscheinend so, als enthielten sie ein komplexes Radikal $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$, z. B. die Chloropraseosalze das Radikal $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)$. Der doppelte Umsatz zwischen einem Praseosalz und einem Metallsalz kann deshalb in vielen Fällen durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Die zum komplexen Radikal gehörigen Chloratome nehmen also an diesem Umsatz nicht teil, sondern ihre Indifferenz erinnert in vieler Hinsicht an diejenige der an Kohlenstoff gebundenen Chloratome. Dem obigen doppelten Umsatz wäre z. B. das Verhalten eines gechlorten Anilins zu vergleichen:



Dieses Verhalten der Praseosalze könnten wir als das theoretisch normale bezeichnen, d. h. es ist das Verhalten, welches die

Praseosalze zeigen, wenn die Versuche, mit denen wir die Eigenschaften der betreffenden Salze untersuchen, durch keine störenden Nebenwirkungen in ihren Ergebnissen getrübt werden. Diese Nebenwirkungen treten nun allerdings sehr oft ein, sowohl bei den Praseosalzen, als auch bei anderen sich analog verhaltenden Verbindungen, weil dasjenige Reagens, welches die störenden Nebenwirkungen in den meisten Fällen verursacht, das Wasser, auch beim Arbeiten mit konz. Säuren nicht vollständig auszuschliessen ist. Der nächste Weg, der hiernach geeignet erscheint, die fraglichen Probleme nach dem verschiedenen Verhalten der Säurereste zur Entscheidung zu bringen, wäre somit das Arbeiten unter vollständigem Ausschluss von Wasser. Doch werden auch hierdurch die Schwierigkeiten nicht aus dem Wege geräumt; es hat sich gezeigt, dass auch beim Arbeiten mit vollständig wasserfreiem Methyl- und Äthylalkohol kaum eindeutige Resultate zu erhalten sind. Ich werde auf diese Versuche noch zu sprechen kommen.

Erweist es sich somit immer mehr und mehr, dass das obige Problem auf rein chemischem Wege einwurfsfrei nicht gelöst werden kann, so kann dies doch in den meisten Fällen, allerdings oft auch nicht ohne Überwindung von Schwierigkeiten, durch eine physikalisch-chemische Methode geschehen.

Ausgehend von den modernen Theorien über den Zustand der Salze in Lösung und den daraus entwickelten Vorstellungen über die Ursache der grossen Reaktionsfähigkeit der die Salze zusammensetzenden positiven und negativen Radikale, welche dieselbe auf die Ionisierung dieser Radikale zurückführt, war der Schluss, dass der Unterschied im Verhalten der zu demselben Metallammoniaksalz gehörigen Säurereste dadurch bedingt sei, dass die einen Säureradikale durch ihre spezielle Bindung im Molekül zur elektrolytischen Dissoziation geneigt sind und dadurch sich als sehr reaktionsfähig erweisen, während die anderen im Gegensatz hierzu infolge einer abweichenden Bindung viel schwerer, oft gar nicht abdissoziieren und sich infolgedessen viel weniger reaktionsfähig erweisen, der unter diesen Umständen nächstliegende.

Dieser Schluss war experimentell leicht zu prüfen; die molekulare Leitfähigkeit eines Salzes hängt wesentlich ab von der Anzahl der Ionen, in die das Salz in Lösung gespalten ist, es muss somit aus der Grösse der molekularen Leitfähigkeit auf die Anzahl der Ionen, die das Molekül eines Salzes bei der Lösung bildet, geschlossen werden können.

Die eingehende Untersuchung der molekularen Leitfähigkeiten einer grossen Reihe von Metallammoniaksalzen, die ich mit MIOLATI durchgeführt habe, hat die Richtigkeit des obigen Schlusses vollkommen bestätigt und die Brauchbarkeit der dadurch entwickelten Methode zu Konstitutionsbestimmungen bei Metallammoniaksalzen erwiesen. Viele Metallammoniaksalze sind nun in wässriger Lösung in dem Sinne unbeständig, daß sie unter Aufnahme von Wasser in neue Verbindungsklassen übergehen, in denen die Säureradikale die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, besitzen, während sie dieselbe in den primären Verbindungen nicht besaßen. Diese successive Umwandlung der nicht ionisierbaren Säurereste in ionisierbare kann durch Beobachtung der Steigerung, welche die molekulare Leitfähigkeit mit der Zeit erfährt, sehr genau verfolgt werden. In den Fällen, in denen solche Übergänge beobachtet werden, ist es deshalb von Wichtigkeit möglichst schnell zu arbeiten, wenn man den richtigen Anfangswert, d. h. die molekulare Leitfähigkeit des angewandten Salzes und nicht diejenige seiner Hydratationsprodukte erhalten will.

Mit Hilfe dieser Methode läßt sich nun die Parallele zwischen Dichrosalzen und Praseosalzen, die wir oben bloß auf Grund der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften gezogen haben, wesentlich erweitern.

Wie erwähnt, verhalten sich die Praseosalze in vielen Reaktionen so, als ob nur ein Säureradikal reaktionsfähig sei, und die molekulare Leitfähigkeit derselben zeigt in der That, daß diese Verbindungen, so lange sie als solche bestehen, bloß in ein positives und ein negatives Ion gespalten sind.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit von Bromopraseokobaltbromid $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2)\text{Br}$ ergab bei 25° folgende Werte (ich gebe hier wörtlich das wieder, was MIOLATI und ich früher über diese Bestimmungen veröffentlicht haben):

Verdünnung 500 Liter:

Nach erfolgter Lösung sofort gemessen						$\mu = 190.6$	
"	5	Min.	nach	der	ersten	Messung	288.0
"	10	"	"	"	"	"	325.5
"	15	"	"	"	"	"	340.7
"	20	"	"	"	"	"	347.8
"	40	"	"	"	"	"	363.5

Da die Lösung des Praseobromids in Wasser ziemlich langsam erfolgt, so wird schon der erste beobachtete Wert von dem theoretischen Anfangswert bedeutend abweichen. Um einen Anhaltspunkt für die wirkliche Gröfse dieses letzteren zu erhalten, bestimmten wir die Leitfähigkeit von Karbonatotetramminkobaltbromid $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3)\text{Br}$, welches in wässriger Lösung längere Zeit vollständig beständig ist. Für dasselbe wurden folgende Werte erhalten:

Karbonatotetramminkobaltbromid $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3)\text{Br}$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	98.15	99.01	98.58
250	100.9	101.7	101.3
500	103.4	103.6	103.5
1000	106.2	105.8	106.0
2000	111.5	112.1	111.8

Der beim Praseosalz zuerst beobachtete Wert liegt also schon bedeutend höher als der theoretisch zu erwartende, statt etwa 100 wurde 190.6 gefunden. Andererseits erreicht derselbe jedoch bei weitem nicht denjenigen, welcher beim Vorhandensein von zwei Säureionen gefunden würde, und der sich aus der Bestimmung beim Purpureobromid zu 244.7 ergibt. Der gefundene Wert liegt zwischen den beiden, was leicht erklärlich ist.

Wie verhält sich nun zu den erwähnten chemischen und physikalisch-chemischen Beobachtungen das Dichrokobaltchlorid. Um zunächst auf chemischem Wege einen Beweis für die Analogie des Dichrokobaltchlorids mit Praseosalzen zu erbringen, versuchte ich

die Darstellung von Salzen, welche den Komplex $\left(\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix}\right)$ als

positives Radikal enthalten. Dies ist mir in einem Falle sehr gut gelungen. Um unter Bedingungen zu arbeiten, unter denen das Dichrokobaltchlorid als solches noch zur Wirkung kommt, gab ich festes Dichrokobaltchlorid zu einer gesättigten Lösung von Kaliumdiamminkobaltnitrit. Man kann dabei sehr gut beobachten, wie sich das Dichrosalz mit grüner Farbe löst, um gleich darauf wieder als lebhaft grüner Niederschlag, der unter dem Mikroskop in an beiden Enden spitzwinkelig abgeschnittenen Prismen mit sägezahnartig ausgeschnittenen Kanten erscheint, gefällt zu werden.

Das Salz ist in Wasser vollständig unlöslich, es geht jedoch beim längeren Berühren mit demselben mit weinroter Farbe, also unter Veränderung, in Lösung. Die Analyse der Verbindung ergab:

Berechnet für $\text{Co}_2\text{N}_9\text{Cl}_2\text{O}_9\text{H}_{17}$:

N = 26.5 %.

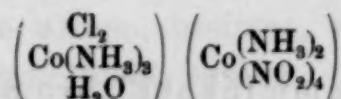
Cl = 14.9 %.

Gefunden:

26.8 % N.

14.7 % Cl.

woraus hervorgeht, daß der Verbindung die Formel



zukommt. Ich lege nicht zu viel Gewicht auf dieses Ergebnis, weil ich überzeugt bin, daß die chemische Methode in solchen subtilen Fällen leicht zu Trugschlüssen führen kann. Ich gehe deshalb zur Besprechung der Resultate über, welche die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben hat. Trotzdem die Anwendung dieser Methode in unserem speziellen Fall mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, weil das Dichrokobaltchlorid in wässriger Lösung nur sehr kurze Zeit als solches vorhanden ist, so gelangt man doch unter Innehaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln zu ganz eindeutigen Schlüssen.

Wenn JÖRGENSEN bei Besprechung der von MIOLATI und mir bei der Untersuchung der molekularen Leitfähigkeit des Dichrokobaltchlorids erhaltenen Resultate bemerkt: „Zu großer Wert darf diesen Versuchen nicht beigelegt werden“, und in der sich anschließenden Fußnote die Versuchsergebnisse in einer Weise bespricht, die dem tatsächlichen Sachverhalt auch nicht entfernt gerecht wird, so muß ich dagegen Verwahrung einlegen.

Die Resultate unserer Versuche über Dichrokobaltchlorid sind ebenso eindeutig, als die von uns gewonnenen Ergebnisse über die Ionenzahlen der anderen Kobalt- und Chromammoniumsake; wenn die ersteren, weil im Widerspruch mit seinen Ansichten stehend, für JÖRGENSEN auch weniger alte gute Bekannte sind als die letzteren, so sind sie darum nicht minder wert, und die Schlüsse, die sich daraus ergeben, darum auch nicht weniger richtig.

Es mögen im Folgenden die von MIOLATI und mir bei den Messungen erhaltenen Resultate in ihrer ursprünglichen Form wiedergegeben werden, weil die betreffenden Angaben vielleicht nicht so allgemein bekannt sind, als dies zur richtigen Beurteilung der wichtigen Frage wünschenswert erscheint.

A. Messungen bei 25°.

Äußerst rasche Farbenänderung.

1. Gelöst 0.0361 g Substanz in 20 ccm Wasser.

$v = 129.92.$	1. Messung	$\mu = 284.2$
	2 Minuten nachher	$\mu = 297.7$
	5 „ „	$\mu = 305.2$
	12 „ „	$\mu = 323.4$
	25 „ „	$\mu = 335.7$

2. Gelöst 0.369 g Substanz in 20 ccm Wasser.

$v = 127.54$	Sofort gemessen	$\mu = 273.6$
--------------	-----------------	---------------

Aus diesem Verhalten geht schon mit Sicherheit hervor, daß die Schlusfolgerung JÖRGENSENS: „Im Dichrochlorid sind sämtliche Chloratome als Ionen vorhanden“, unmöglich richtig sein kann, denn in diesem Falle hätte die Lösung des Dichrochlorids keine mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit zeigen können.

Die für die Konstitution des Dichrochlorids wichtige Frage war nun die nach der Anzahl primär vorhandener Ionen. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung des Salzes bei 25° war die Frage nicht zu beantworten, weil die Veränderung zu rasch vor sich ging. Wir gingen deshalb zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung bei 1° über, von der Thatsache Gebrauch machend, daß die höhere Temperatur die Ionisierung beschleunigt.

Die ausgeführten Messungen sind folgende:

Temperatur 1°.

1. Gelöst 0.0393 g in 20 ccm Wasser.

$v = 119.35.$

Erste Messung	$\mu = 108.1$
2 Minuten nachher	$\mu = 141.0$
4 „ „	$\mu = 157.6$
10 „ „	$\mu = 162.9$
15 „ „	$\mu = 166.1$
20 „ „	$\mu = 167.6$
35 „ „	$\mu = 168.5$
60 „ „	$\mu = 170.3$

2. Gelöst 0.0395 g in 20 ccm Wasser.

$v = 118.74.$

Erste Messung	$\mu = 89.62$
1 Minute nachher	$\mu = 124.7$
3 Minuten nachher	$\mu = 145.5$
5 „ „	$\mu = 154.5$
10 „ „	$\mu = 160.1$
15 „ „	$\mu = 162.7$
30 „ „	$\mu = 165.3$

Um aus diesen Zahlenwerten auf die Anzahl der Ionen schließen zu können, haben wir die molekulare Leitfähigkeit von Kaliumchlorid, Baryumchlorid und Luteokobaltchlorid bei 1° bestimmt. Die erhaltenen Werte sind die folgenden:

Kaliumchlorid KCl bei 1°.

v	125	250	500	1000
μ	77.62	79.65	80.37	81.82

Baryumchlorid BaCl_2 bei 1° .

125	250	500	100	2000
131.8	135.1	140.4	142.9	144.4

Luteokobaltchlorid $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ bei 1° .

ν	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	213.0	211.1	212.0
250	229.0	229.0	229.0
500	241.9	241.4	241.6
1000	247.5	248.4	247.9
2000	252.5	252.8	252.6

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, liegt der für eine Verdünnung von 118.7 Liter bei Dichrochlorid beobachtete Anfangswert = 89.62 nur wenig höher als der für Chlorkalium bei einer Verdünnung von 125 beobachtete = 77.62, aber um 42 Einheiten tiefer als die molekulare Leitfähigkeit des Baryumchlorids und um 123 Einheiten tiefer als die molekulare Leitfähigkeit des Luteokobaltchlorids. Damit ist der entscheidende unanfechtbare Beweis erbracht, daß im Dichrochlorid nur ein Chlor direkt als Ion wirkt, in Übereinstimmung mit der aus unserer Anschauung sich ergebenden Konstitutionsformel, im Gegensatz zur Ansicht von JÖRGENSEN, nach welcher das Dichrochlorid der Formel $\text{Co} \begin{cases} \text{H}_2\text{O}-\text{Cl} \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \end{cases}$ entsprechen, also drei Chloratome als Ionen enthalten würde.

Die Beobachtung von JÖRGENSEN, daß aus Dichrochlorid drei Chloratome in der Kälte durch Silbernitrat gefällt werden, erklärt sich damit, daß die Ionisierung der Chloratome so schnell verläuft, daß man in diesem Falle die Frage nach der Anzahl der Chlorionen nicht auf dem sonst üblichen Wege lösen kann.

Betrachten wir nun die Kritik, der JÖRGENSEN diese Resultate unterwirft. Er sagt: „Von zwei Anfangswerten von μ greifen die Verfasser den einen heraus, und da dieser näher an dem für Chlorkalium, als dem für Chlorbaryum unter gleichen Umständen gefundenen Wert liegt, so schließen sie . . .“ Diese Art der Interpretation kann ich nicht gelten lassen.

Es ist unbestreitbar nachgewiesen worden, daß das Dichrochlorid in wässriger Lösung äußerst rasch in Triäquotriamminsalz übergeht, und dieser Prozeß verläuft, wie unsere Versuche mit voller Schärfe erkennen lassen, selbst bei 0° noch äußerst rasch.

Es kommt somit darauf an, wenn der wirkliche Anfangswert bestimmt werden soll, durch möglichst schnelles Arbeiten die Leitfähigkeitsbestimmungen auszuführen, so lange noch Dichrokokaltchlorid in der Lösung vorhanden ist. Dafs dies nicht leicht ist, und dafs es einmal besser und das andere Mal weniger gut gelingt, das liegt auf der Hand und davon kann sich jedermann leicht überzeugen. Dafs man aber unter diesen Umständen den niedrigsten beobachteten Wert — der ja immer noch zu hoch sein wird — als richtigsten wird annehmen müssen, daran kann bei objektiver Beurteilung selbst JÖRGENSEN nicht zweifeln. Übrigens liegt auch der zweite von uns angegebene Anfangswert, der unter allen Umständen viel zu hoch ist, noch so niedrig, dafs derselbe in keinem Falle auf ein Salz mit zwei negativen Ionen schliessen läßt. Was endlich die Bemerkung von JÖRGENSEN anbetrifft, dafs μ für die meisten Metallammoniaksalze von $v=125\text{ l}$ bis $v=2000\text{ l}$ um 20—30% steige, so ist dieselbe in dieser Form einfach unrichtig, den besten Beweis dafür liefert die S. 165 angeführte Leitfähigkeit von Karbonatotetramminkobaltbromid- $\left(\text{Co}^{\left(\text{NH}_3\right)_4}\text{CO}_3\right)\text{Br}$, in welchem Salz auch nur ein negatives Radikal als Ion wirkt und in dem die Steigerung bei 25° nur 13.2% beträgt. Da nun gerade dieses Salz ein sich vollständig normal verhaltendes ist, so mufs es doch bei einem Vergleiche, wie ihn JÖRGENSEN anstellt, viel eher herangezogen werden, als andere sich anormal verhaltende. Die Schlussbemerkung von JÖRGENSEN kann somit überhaupt nicht aufrecht erhalten werden.

Aber nicht nur sind die Einwände, die JÖRGENSEN gegen meine Auffassung des Dichrochlorids als Aquopraseochlorid macht, nicht stichhaltig, sondern auch die Versuche und Argumentationen, mit denen er die neuerdings aufgestellte Dichroformel $\text{Co} \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}-\text{X} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3\text{X} \\ \text{X} \end{array}$ zu stützen sucht, sind unmöglich beweiskräftig. Wenn er glaubt, dafs seine Versuche mit voller Sicherheit beweisen, dafs die Triamminsalze eine dreigliedrige Ammoniakgruppe enthalten, so mufs ich trotzdem sehr daran zweifeln, denn es wird im nächsten Kapitel nachgewiesen werden, dafs nicht nur nichts für eine solche Annahme, sondern überhaupt alles dagegen spricht. Dafs dann daraus nicht notwendig für das Dichrochlorid eine dreigliedrige Ammoniak-kette sich ergibt, ist klar, und die Folgerung, dafs somit nicht drei an Ammoniak oder Wasser gebundene Ionen im Dichrochlorid

enthalten sein können, ist eine Thatsache, die sich mit solcher Evidenz aus der von MIOLATI und mir nachgewiesenen, mit der Zeit wachsenden molekularen Leitfähigkeit des Dichrokokobaltchlorids ergibt, daß sie nicht erst aus nachweisbar unhaltbaren theoretischen Vorstellungen abgeleitet zu werden braucht.

Was den Versuch von JÖRGENSEN über die Fällung der Halogenatome aus Dichrokokobaltchlorid durch Silbernitrat bei Gegenwart von absolutem Alkohol betrifft, so hätte ein solcher Versuch, um beweiskräftig zu sein und die fundamentale Bedeutung zu erlangen, aus ihm die Formel des Dichrochlorids ableiten zu können: „Dieser Versuch spricht offenbar für die letzte der oben angeführten Formeln und dafür, daß das eine Chloratom im Dichrochlorid allerdings an Kobalt gebunden ist, aber auf ähnliche Weise wie das eine Chloratom im Chloronitrotetramminchlorid“, doch mindestens eindeutige Resultate ergeben müssen.

Es ist klar, daß dies nicht der Fall ist, denn aus der direkten Fällbarkeit der drei Chloratome durch Silbernitrat kann man doch unmöglich auf eine Formel des Dichrokokobaltchlorids mit zwei ionisierbaren Chloratomen schließen.

Berücksichtigt man andererseits noch die merkwürdigen Beobachtungen von A. PICCINI,¹ aus denen hervorgeht, daß in äthylalkoholischer Lösung auch solche Chloratome ausgefällt werden, die in wässriger Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt werden, so wird damit einfach die Unbrauchbarkeit der chemischen Methode in der von JÖRGENSEN angewandten Form erwiesen. Daß man diesen Versuchen mit absolutem Alkohol übrigens schon a priori etwas skeptisch gegenüberstehen mußte, das ergab sich aus dem gerade in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten geführten Nachweis, daß die verschiedensten Verbindungen in absolutem Alkohol leiten, d. h. daß dem Alkohol wie dem Wasser dissoziierende Kraft zukommt; Hand in Hand mit dieser dissoziierenden Wirkung wird die Bildung hydratähnlicher Verbindungen mit Alkohol vor sich gehen, welche die Dissoziation auch direkt an Kobalt gebundener Säurereste ermöglichen werden.

Damit ist somit erwiesen: 1) daß die Einwände JÖRGENSENS gegen unsere Versuche bei Dichrochlorid nicht begründet sind, und 2) daß seinen Versuchen bei Dichrochlorid nicht die Bedeutung zukommen kann, die er ihnen beilegt, und im Gegensatz zu JÖRGENSEN schliesse

¹ Diese Zeitschr. 8, 115.

ich: Es läßt sich aus dem Verhalten des Dichrochlorids mit Sicherheit schließen, daß ein Ammoniakmolekül von den vier Ammoniakmolekülen der Praseosalze durch Wasser ersetzbar ist; Dichrokokobaltchlorid ist ein Praseokokobaltchlorid, in dem ein Ammoniakmolekül durch Wasser ersetzt ist.

Gehen wir nun von der Frage nach der speziellen Natur des Dichrokokobaltchlorids zu der allgemeineren Frage nach der Substitutionsfähigkeit von Ammoniakmolekülen in den Metallammoniaksalzen durch Wassermoleküle über, so ist zunächst darauf hinzuweisen, daß die Ansichten JÖRGENSENS in der Zeit zwischen der fünften und sechsten Mitteilung eine wesentliche Änderung erfahren haben. In der fünften Mitteilung finden sich folgende den früheren Standpunkt JÖRGENSENS charakterisierende Sätze: „Ebenso wenig lassen sich nach meiner Theorie mehr als zwei NH_3 in Luteosalzen mit Wasser vertauschen, jedenfalls werden solche Verbindungen ganz neue, nicht vorauszusagende Eigenschaften zeigen“ — und S. 150: „Diese Schlusfolgerungen liegen weit näher als WERNERS, denn nicht ich bin es, sondern WERNER, der die folgenschwere Substitutionsfähigkeit annimmt.“

In der sechsten Mitteilung lesen wir dagegen: „Betreffend der Substitution der Ammoniakgruppen in den Metallammoniaksalzen durch Wasser oder durch ein mit Wasser isomeres Radikal gehen WERNERS und meine Anschauungen nicht so weit auseinander. Daß aber jene Substitution weiter als bis zu den einzelstehenden Ammoniakgruppen, somit auch in der viergliedrigen Ammoniakgruppe stattfinden könne, habe ich nicht annehmen wollen, weil bisher noch kein einziges sicheres Beispiel einer solchen Substitution vorliegt. Prinzipiell ist eine solche nicht mit meiner Theorie im Widerspruch.“ —

JÖRGENSEN giebt somit nun zu, daß auch mehr als zwei Ammoniakmoleküle in den Luteosalzen durch Wasser ersetzt werden können, und da damit ein wesentlicher Schritt zur Anerkennung der Beziehungen zwischen Metallammoniaksalzen und Hydraten gethan ist, so bin ich überzeugt, daß in dieser Frage, die die Konstitutionsfrage nur indirekt berührt, bald vollständige Übereinstimmung zwischen JÖRGENSEN und mir eintreten wird. Übrigens ist das Dichrochlorid nicht das einzige Salz, welches diese Substitutionsfähigkeit beweist, ebenso wichtig sind die durch Aufnahme von Wasser aus den Dichrosalzen entstehenden Triamminroseosalze $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix}\right) \text{X}_3$, deren molekulare Leitfähigkeiten klar darauf hinweisen, daß die-

selben Luteosalze sind, in denen drei Ammoniakmoleküle durch drei Wassermoleküle ersetzt sind, welche also auch wieder Verbindungen repräsentieren, in denen in der sogenannten viergliedrigen Ammoniak-kette von JÖRGENSEN ein Ammoniakmolekül durch Wasser ersetzt ist. Oder sollten die Triamminroseosalze auch wieder in anderer Weise formuliert werden? Das hätte keinen Zweck, denn die folgenden Versuche beweisen, daß auch der zweite Teil des von JÖRGENSEN S. 322 aufgestellten Satzes: „Aus dem Verhalten des Dichrochlorids läßt sich nicht mit Sicherheit schließen, daß ein Ammoniak von den vier im Praseochlorid durch Wasser ersetzbar ist, geschweige denn, daß es auch die drei übrigen sind“ unhaltbar ist.

Von den vier Ammoniakmolekülen des Dichrokobaltchlorids können auch zwei durch Wasser ersetzt werden, es besteht eine Klasse von Diaquopraseosalzen, $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_3$, die in ihrem Verhalten die vollständigste Analogie mit Praseosalzen und Dichrosalzen darstellen.

Über Diaquochloropraseokobaltchlorid $\left(\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\right)\text{Cl}_3$.

Überschichtet man Kaliumdiamminkobaltnitrit mit konz. Schwefelsäure, so löst es sich nach und nach mit prachtvoll violetter Farbe auf. Es ist nicht nötig, die vollständige Lösung, die ziemlich langsam vor sich geht, abzuwarten, sondern man giebt gleich unter guter Kühlung so lange konz. Salzsäure zu, bis das Aufbrausen bei weiterem Zusatz nur noch schwach ist. Läßt man nun das Gemisch 24 Stunden stehen, so ist das Kaliumdiamminkobaltnitrit vollständig verschwunden und es hat sich ein schönes grünes Salz in wohlausgebildeten Nadeln abgeschieden. Die obenstehende Flüssigkeit ist fast farblos, die Ausbeute an neuem Salz ist bei vorsichtigem Arbeiten quantitativ. Man dekantiert das Säuregemisch und läßt die Krystalle auf porösem Porzellan abtropfen und trocknen.

Das Salz löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe, die jedoch nur einen Augenblick beständig ist; die Lösung wird successive blau, violett und schließlich rot.

Aus der konz. blauen Lösung des Salzes erhält man beim Versetzen mit einem Überschufs von konz. Salzsäure einen reichlichen Niederschlag eines dunkelmoosgrünen Salzes, dasselbe wird abfiltriert, durch Waschen mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und getrocknet.

Es erinnert in seinen äusseren Eigenschaften auffallend an Praseo- und Dichrosalze, so dass schon a priori kein Zweifel über seine Natur bestehen konnte. Unter dem Mikroskop erscheint es, wenn durch Säuren aus den Lösungen gefällt, in sternförmig vereinigten federartigen Krystallaggregaten, wie das Dichrosalz. Lässt man die neutralen Lösungen langsam eindunsten, so erhält man hellgrüne Nadeln, die deutlich dichroitisch sind, mit rötlichem Schimmer. In Wasser ist es sehr leicht löslich mit smaragdgrüner, äusserst intensiver Farbe; doch ist diese Färbung nur vorübergehend; nach wenigen Sekunden ist die Farbe der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur prächtig indigblau geworden, bei längerem Stehen wird sie violett, und, wenn verdünnte Lösungen vorliegen, rot.

Das neue Salz ist ein Diaquopräseosalz; da diese Verbindungen in meinem Laboratorium von Herrn WEISSBERG eingehend untersucht werden, so mag hier nur eine Stickstoffbestimmung des Chlorids angegeben werden.

Berechnet für	Gefunden
$\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}$	
N = 11.90 %	N = 11.83

Setzt man das Diaquochloropräseokobaltchlorid mit Kaliumnitrit um, so erhält man eine braune Lösung, die beim Eindunsten eben solche Krystalle ergibt; verwendet man einen Überschuss von Kaliumnitrit, so erhält man grossausgebildete Krystalle, die wahrscheinlich Kaliumdiamminkobaltnitrit sind.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass im Präseokobaltchlorid auch zwei Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzt werden können. Es bleibt also nur noch übrig, von den noch vorhandenen zwei Ammoniakmolekülen ein weiteres durch Wasser zu ersetzen. Dieses Problem ist auch in anderer Hinsicht von Interesse. Wie aus den Versuchen von MARSCHALL hervorgeht, scheint das nur Wasser enthaltende Chlorid des dreiwertigen Kobalts nicht existenzfähig zu sein. Da aber das Diaquopräseokobaltchlorid relativ sehr beständig ist, so wirft sich die Frage auf, ob schon der Zutritt eines Ammoniakmoleküls zum Kobaltatom genügt, um die Wertigkeit desselben für Chlor von zwei auf drei zu erhöhen.

Als zusammenfassendes Ergebnis dieser theoretischen und praktischen Untersuchung über den Ersatz von Ammoniak durch Wasser in den Kobaltiaksalzen stelle ich noch einmal den von mir verteidigten Satz auf: Metallammoniakverbindungen und Hydrate sind

analog konstituierte Verbindungen; durch successiven Ersatz von Ammoniak durch Wasser in den Metallammoniakverbindungen erhält man eine Übergangsreihe von Aquoammoniakmetallsalzen, die die Metallammoniaksalze mit den Hydraten verbindet.

3. Über die Konstitutionsformel des Triamminkobaltnitrits von GIBBS und über das damit isomere ERDMANNsche Triamminnitrit.

Da in den nachfolgenden Seiten die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit der in Betracht zu ziehenden Verbindungen die wichtigste und sicherste Methode repräsentiert zur Beurteilung der Konstitution der betreffenden Metallammoniaksalze, so mag hier zunächst eine Bemerkung JÖRGENSENS erörtert werden, deren Richtigstellung notwendig ist. JÖRGENSEN bezweifelt nämlich, daß den von MIOLATI und mir bestimmten molekularen Leitfähigkeiten von Metallammoniaksalzen die Fähigkeit zukomme, die Prinzipien meiner Theorie zu beweisen.

Ich weiß nicht, ob ich JÖRGENSEN recht verstehe, wenn er aber bezweifelt, daß man aus der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit eines Salzes auf die Anzahl der Ionen schließen könne, in die sich dasselbe bei der Auflösung in Wasser spaltet, so steht er gewiß mit seiner Ansicht allein. Keine Eigenschaft einer Verbindung ist mit jener Spaltung in Ionen so eng verknüpft, wie gerade die molekulare Leitfähigkeit, und die Bestimmung der letzteren ist somit das sicherste Mittel zum Entscheid, ob elektrolytische Dissoziation eingetreten ist oder nicht, d. h. die sicherste Methode zur Beantwortung der Frage, in wie viele Ionen ein Salz bei der Auflösung gespalten wird.

Die erwähnte Beziehung ist nach meiner Ansicht unanfechtbar; wenn sie es nicht wäre, so hätte es sich nicht der Mühe gelohnt, die große Anzahl von Metallammoniaksalzen auf ihre Leitfähigkeit zu untersuchen, um eine sichere Basis zu gewinnen, von der aus die einwandfreie Beurteilung der Konstitution neuer Metallammoniaksalzreihen erfolgen kann.

Einerseits muß ich also den Standpunkt verteidigen, daß die von MIOLATI und mir gebrauchte Methode unzweifelhaft richtige Resultate in Bezug auf die Ionenzahl ergibt, und andererseits muß ich die Ansicht, daß nur diejenigen Säureradikale in den Metallammoniaksalzen sich als Ionen verhalten, die nicht direkt mit dem Metallatom verbunden sind, als ein durch alle Thatfachen der Chemie der

Metallammoniakverbindungen sicher bewiesenes Grundprinzip hinstellen, an welchem zu zweifeln gleichbedeutend wäre mit der Verzichtleistung auf jede logisch durchgeführte Theorie dieser Verbindungen.

Stehen diese beiden Ausgangspunkte fest, dann ist auch nicht daran zu zweifeln, daß der von uns angewandten Methode die Fähigkeit zukommt, das zu beweisen, was zwischen den von JÖRGENSEN und mir verteidigten Theorien den Ausschlag geben muß, nämlich die Thatsache, daß in bestimmten Verbindungen, welche den einfachen Formeln $M\frac{A_3}{X_3}$, $M\frac{A_2}{X_4}$ u. s. w. entsprechen, kein negativer Rest sich mehr direkt als Ion verhält, d. h. daß in diesen Verbindungen alle Säureradikale direkt an das Metallatom gebunden sind.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der interessanten, von JÖRGENSEN über Triamminnitrit veröffentlichten Arbeit.

In den Mittelpunkt der Diskussion möchte ich folgenden, aus der Abhandlung von JÖRGENSEN entnommenen Passus stellen: „WERNER kommt zu dem Schluss: ‚In der Verbindung $M\frac{(NH_3)_3}{X_3}$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Ions.‘ Das ist der zentrale Punkt in WERNERS System. Mit dem steht und fällt dasselbe.“ Ich erkläre mich mit dem Inhalt dieses Satzes voll und ganz einverstanden, ich stehe zu demselben und kann ihn heute nicht nur an einem, sondern an zwei Beispielen beweisen. Ich möchte den erwähnten zentralen Punkt um so mehr hervorheben wissen, als derselbe die Entscheidung bringen muß zwischen den beiden einander entgegengesetzten Theorien, denn wie ich zu obigem Satze stehe, ebenso muß JÖRGENSEN den folgenden logischen Schluss seiner Theorie anerkennen: Wenn in den Salzen $M\frac{(NH_3)_3}{X_3}$ kein negativer Rest sich als Ion verhält, so ist die Theorie der Ammoniakketten unrichtig. Der zentrale Punkt meiner Theorie ist eben auch in etwas anderer Form der zentrale Punkt der Theorie von JÖRGENSEN, was nicht zu vergessen ist.

Von dem Iridiumtriamminchlorid kann ich vor der Hand nicht sprechen, denn ich habe dasselbe noch nicht in Händen gehabt, doch muß ich bemerken, daß die mir bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen mich von der Unrichtigkeit meiner Ansicht noch nicht überzeugen konnten.

Wenn aber nun JÖRGENSEN behauptet: für das andere, das Triamminkobaltnitrit, habe er genetische Beziehungen gefunden, nach welchen die Verbindung anders konstituiert sein muß, daß ich mich also betreffend des Triamminnitrits getäuscht habe, und zum Schluß den Satz aufstellt: Verlust eines Ammoniaks bringt keine Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes hervor, so muß ich offen gestehen, daß sich schwer entscheiden läßt, was überraschender ist: die Art und Weise, wie JÖRGENSEN die durch ihn selbst aufgefundenen Thatsachen verkennt, oder die gewaltsame Einreihung der nicht stimmenden tatsächlichen Beobachtungen in die für dieselben zu enge Theorie.

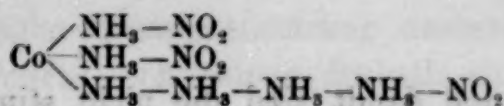
Betrachten wir die Thatsachen:

Von den Croceosalzen ausgehend, in denen auch nach JÖRGENSEN zwei NO_2 -Gruppen direkt an Kobalt gebunden sind, gelangt man durch Erhitzen mit Salzsäure zu einer Verbindung $\left(\text{CoCl} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}$, in welcher ein Chloratom die NO_2 -Gruppe ersetzt hat, also in direkter Bindung mit Kobalt steht. Dieselbe Umsetzung kann mit kalter konzentrierter oder kalter halbkonzentrierter Salzsäure bewirkt werden.

Vergleichen wir damit das Verhalten des Triamminnitrits von GIBBS. „Löst man 1 g Triamminnitrit beim Erwärmen mit 25 ccm Wasser und versetzt das heiße Filtrat mit $\frac{1}{2}$ Vol. konz. HCl , so färbt sich die Flüssigkeit braunrot und scheidet bei schnellem Abkühlen Dinitrotriamminchlorid ab“ und „Zur Darstellung des Dinitrochlorids verreibt man das Triamminnitrit mit halbverdünnter Salzsäure und läßt 24 Stunden stehen.“

Welcher Unterschied besteht denn da im Verhalten der in den Croceosalzen an Kobalt gebundenen NO_2 -Gruppe und dem Verhalten des im Triamminnitrit an eine Kette von drei Ammoniakmolekülen geketteten NO_2 -Radikals? Ich erkenne keinen, und auch im Verhalten der eingetretenen Chloratome ist kein Unterschied zu bemerken.

Und das soeben charakterisierte Verhalten der einen Nitritgruppe im Triamminnitrit soll dasjenige eines an Ammoniak gebundenen Salpetrigsäurerestes sein; es sollen obige Versuchsergebnisse das Verhalten des Nitrits einer Ammoniumbase charakterisieren, denn da in den Luteosalzen die nach der Theorie von JÖRGENSEN durch ein Ammoniakmolekül gebundenen NO_2 -Gruppen



sich vollständig als solche verhalten, so liegt gewiß kein annehmbarer Grund vor für die durch eine Kette von drei NH_3 -Molekülen ge-

bundene Nitritgruppe $\text{Co} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NO}_2 \end{cases}$, sich wesentlich verschieden zu verhalten. Da dies aber dennoch in sehr hervortretender Weise der Fall ist, so kann von einer Bindung dieser Nitritgruppe an Ammoniak nicht die Rede sein.

Die mittels Salzsäure durch Chlor ersetzbare Nitritgruppe im Triamminnitrit zeigt einerseits keinen Unterschied von der sich ganz gleich verhaltenden, direkt an Kobalt gebundenen Nitritgruppe der Croceosalze und verhält sich andererseits in keiner Weise wie eine an Ammoniak gebundene Nitritgruppe.

Ich komme deshalb zu folgendem Schluß: Das durch die Arbeiten von JÖRGENSEN klargelegte Verhalten des Triamminnitrits von GIBBS spricht nicht nur nicht gegen die Ansicht, daß auch die dritte Nitritgruppe mit dem Kobaltatom verbunden ist, sondern diese Beobachtungen reichen derselben wesentlich zur Stütze.

Doch damit haben wir unsere Betrachtungen zunächst nur auf die Versuche von JÖRGENSEN gegründet; gehen wir nun zur Besprechung der von MIOLATI und mir bestimmten Leitfähigkeit des Triamminkobaltnitrits über.

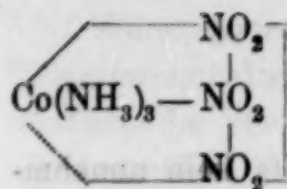
Da JÖRGENSEN Zweifel über die Natur unseres Salzes ausgesprochen hat, so habe ich das Triamminnitrit von GIBBS genau nach den Angaben von JÖRGENSEN dargestellt, habe es auch in den charakteristischen glänzenden Blättern erhalten und die molekulare Leitfähigkeit desselben bestimmen lassen.

Bei einer Verdünnung von $v=250$ ergab sich μ zu 6.12, also etwa derselbe Wert wie früher.¹ und $\mu = 6.38$,

Und dieses Triamminnitrit soll eine Verbindung sein, in der eine Nitritgruppe als Ion wirkt! — das glaubt niemand!

JÖRGENSEN greift sofort wieder zu einer neuen Hilfhypothese, um sein System zu retten. Er formuliert das Nitrit folgendermaßen:

¹ Diese Bestimmungen wurden von Herrn KLEIN in meinem Laboratorium ausgeführt; die eingehende Untersuchung der Leitfähigkeit dieses Salzes bei verschiedenen Verdünnungen wird in Gemeinschaft mit MIOLATI erfolgen.



, und damit sind die nicht stimmenden Beobachtungen erklärt!

Doch abgesehen von neuen Hypothesen, die JÖRGENSEN nun noch aufstellen kann, bewiesen ist und bleibt die Thatsache, dass in dem Triamminnitrit $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ von GIBBS sich keine Nitritgruppe als Ion verhält, und das ist die Hauptsache, denn sie ist ja der Beweis für den Zentralpunkt meiner Theorie, dass in den Verbindungen $\text{M}_{\text{A}_3}^{\text{X}_3}$ sich kein negativer Rest mehr als Ion verhält.

Ich kann auch gleich ein zweites Beispiel als Stütze anführen. Folgendes sind die Angaben, die MIOLATI und ich über das Triamminnitrit von ERDMANN veröffentlicht haben.

„Triamminkobaltnitrit $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ wurde nach der Vorschrift von ERDMANN dargestellt und bildete grofse, schön ausgebildete, gelbbraune Nadeln.

Eine Kobaltbestimmung ergab:

Angew. Subst.	0.1669	Gef. Co = 23.82 %
Gef. CoSO_4	0.1045	Ber. Co = 23.76 %

Für die molekulare Leitfähigkeit wurden folgende Werte erhalten:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	6.68	6.73	6.71
500	7.43	7.43	7.43

Diese Zahlen bestätigen in überraschender Weise den aus dem chemischen Verhalten der Verbindung abgeleiteten Schluss in Bezug auf Konstitution des Triamminkobaltnitrits.“

Ich besafs noch etwas von dem schön krystallisierten ERDMANNschen Triamminnitrit, und da dasselbe, unter vollständig gleichen Bedingungen wie GIBBSches Salz umkrystallisiert, immer wieder in den charakteristischen Nadeln auftrat, führte ich noch eine Stickstoffbestimmung desselben aus. Dieselbe ergab:

Berechnet für $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$:	Gefunden:
N = 33.9 %	33.7 %

An der richtigen Zusammensetzung unseres Salzes war somit nicht mehr zu zweifeln, ich führte deshalb eine Dichroprobe aus. 0.22 g des Salzes wurden mit wenig konz. Salzsäure überschichtet und im Reagensglas so lange erhitzt, bis das vollständige Verschwinden der Nadeln und der Farbumschlag in ein schmutziges Grün die vollständige Zersetzung der Substanz anzeigten. Beim Abkühlen schied sich Dichrokobaltchlorid in reichlicher Menge aus. Rohausbeute 0.19 g. In möglichst wenig Wasser gelöst und in konz. Salzsäure infiltriert, wurden 0.155 g auch unter dem Mikroskop vollständig reinen Dichrochlorids gewonnen.

An der Natur des von MIOLATI und mir untersuchten Salzes konnte somit kein Zweifel bestehen, dasselbe mußte Triamminnitrit sein.

Da ich das Salzgemisch, aus dem ich das betreffende Salz früher durch fraktionierte Krystallisation erhalten hatte, noch besaß, versuchte ich nun aus demselben noch mehr zu isolieren, was zum Schluß relativ leicht gelang. Da in demselben nur noch Xantho- und Croceosalz enthalten sein konnte, fällte ich aus der heißen Lösung des Salzgemisches zunächst das erstere mit Ammonoxalat, und dann das Croceosalz mit Ammonsulfat. Aus der zurückbleibenden Mutterlauge erhielt ich beim Erkalten noch etwa 1 g des Triamminnitrits in den für dasselbe charakteristischen sehr schön ausgebildeten Nadeln.

Es mußte ein isomeres Triamminnitrit vorliegen. Diese Isomerie konnte nun bloß physikalischer oder krystallographischer Natur sein; dies ist jedoch nicht der Fall, was dadurch bewiesen wird, daß die Isomerie auch in den Derivaten erhalten bleibt.

Überschichtet man die beiden isomeren Triamminnitrite genau in derselben Weise, entsprechend den Angaben von JÖRGENSEN, mit halbverdünnter Salzsäure, so verwandeln sich beide im Laufe von 24 Stunden in rotbraun gefärbte Salze. Die entstehenden Triamminchlorodinitrite sind jedoch nicht identisch, sondern vollständig von einander verschieden. Während das aus dem GIBBS'schen Salz entstehende Chlorid rotbraune derbe Krystalle bildet, erscheint das neue in mehr gelbbraunen silberglänzenden Blättchen. Unter dem Mikroskop bildet das erstere die von JÖRGENSEN beschriebenen quadratischen Krystallformen, das letztere kreuzförmig vereinigte federförmige Krystallaggregate.

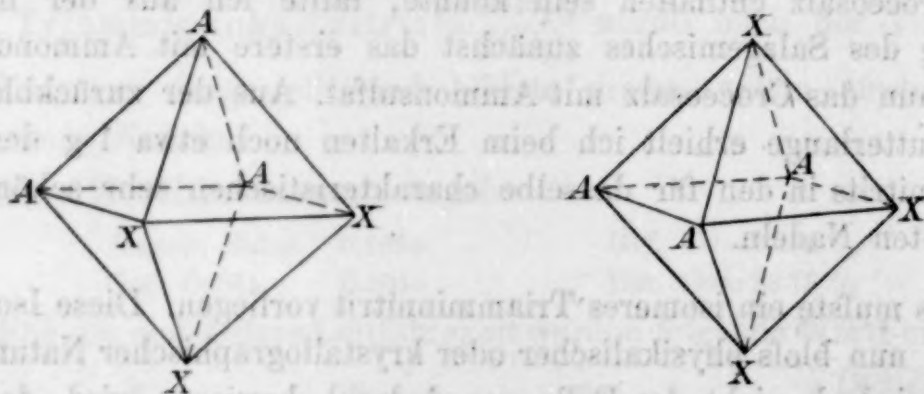
Eine Stickstoffbestimmung des neuen Salzes ergab:

Berechnet für $\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$:	Gefunden:
$(\text{NH}_3)_3$	
29.52% N.	29.56%.

Erwärmt man die beiden Chloride mit einer Lösung von Kaliumnitrit, so erhält man aus jedem das entsprechende Triamminnitrit in seiner charakteristischen Form zurück, womit die chemische Isomerie der beiden Verbindungen überzeugend nachgewiesen ist.

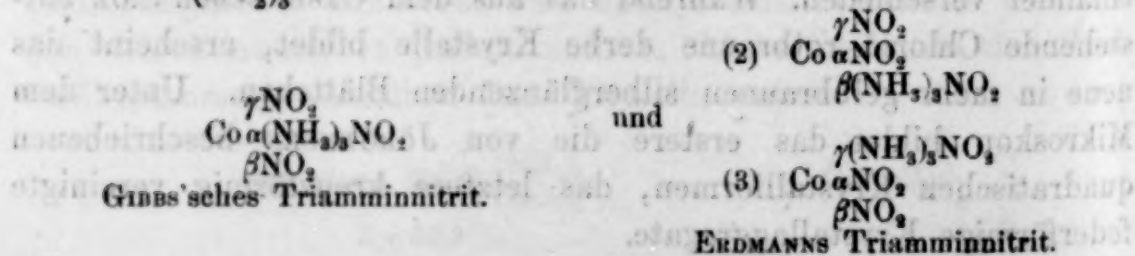
Es bildet dieser Isomeriefall eine neue Bestätigung meiner Ansichten über die Konstitution der Metallammoniaksalze, denn da bei der Bestimmung der Leitfähigkeit für beide Verbindungen μ etwa gleich 6 gefunden wurde, so kann man nicht daran zweifeln, daß beiden Verbindungen die Formel $\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix}$ zukommt.

Die von mir entwickelten Ansichten über die räumliche Konfiguration der Metallammoniaksalze mit dem Radikal (MA_6) ergeben aber nun in der That für Moleküle $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{A}_3 \\ \text{X}_3 \end{smallmatrix}$ zwei Raumformeln, die durch folgende Bilder dargestellt werden.



Die Theorie der geometrischen Isomerie der Kobaltiaxalsalze findet durch den hier entwickelten Fall eine neue interessante Bestätigung, denn es ist der erste beobachtete Fall von geometrischer Isomerie bei Molekülen $(\text{M} \begin{smallmatrix} \text{A}_3 \\ \text{X}_3 \end{smallmatrix})$.

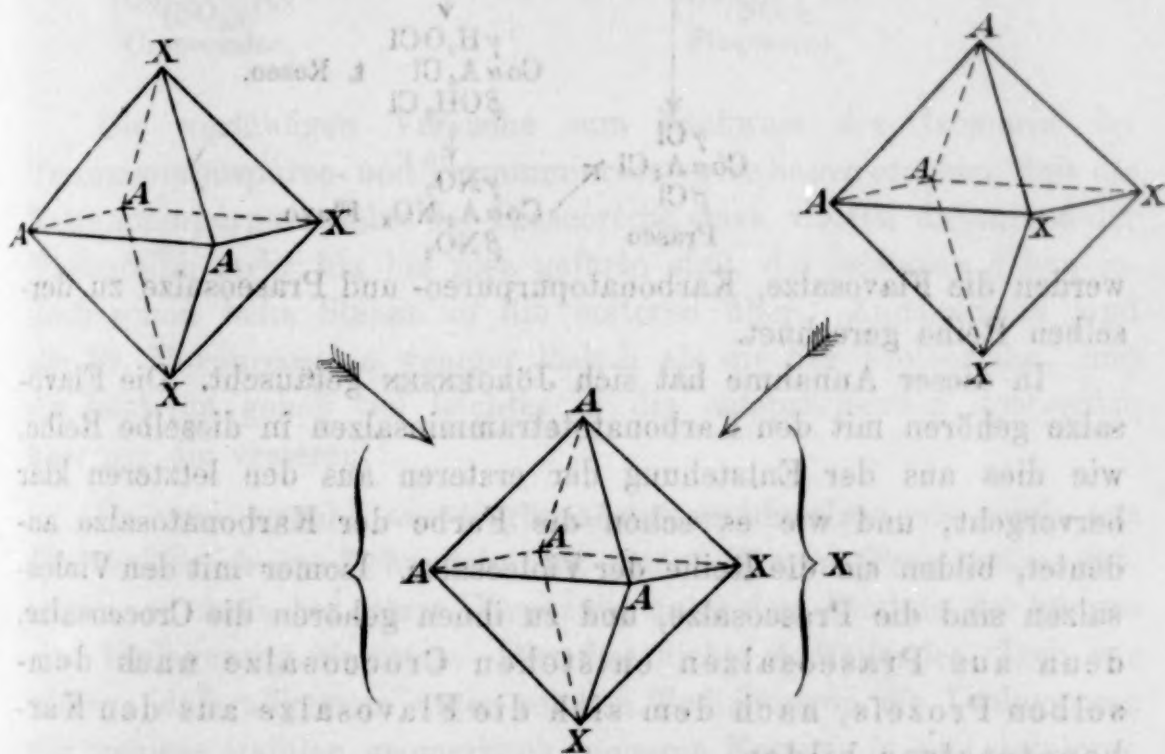
Nach der Theorie von JÖRGENSEN müßten den beiden Verbindungen $\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{smallmatrix}$ Formeln zukommen, wie



Ganz abgesehen von der inneren Unwahrscheinlichkeit solcher Formeln, werden dieselben auch durch die Thatsachen in der entschiedensten Weise widerlegt.

Es entsteht nämlich aus beiden isomeren Chloriden $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_3$ durch Einwirkung von Ammoniak in gleicher und sehr guter Ausbeute Flavokobaltnitrit.

Diese Thatsache ist mit den Formeln von JÖRGENSEN unvereinbar, während sie sich durch die räumlichen Formeln in eleganter Weise erklärt, wie folgende Darstellung einfach zeigt.



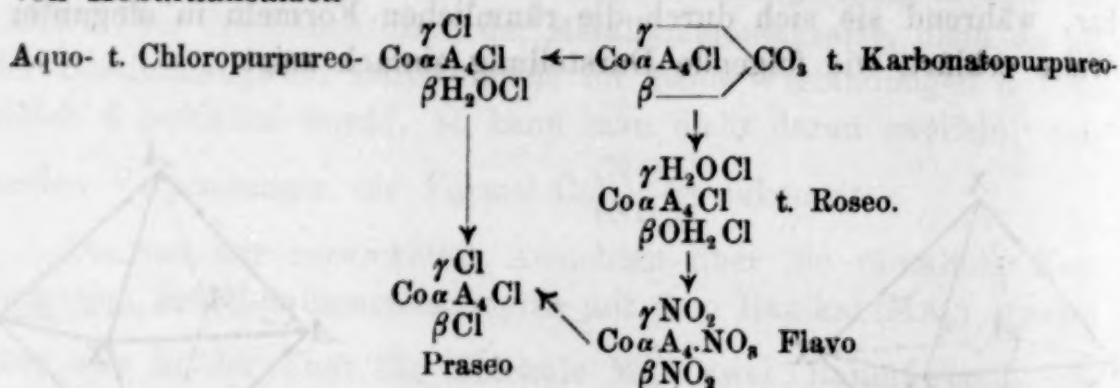
Die eben erwähnte wichtige Thatsache der Bildung von Flavokobaltsalz aus beiden Chloriden $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_3$ ist aber noch in anderer

Hinsicht von Interesse. Sie enthält den Konfigurationsbeweis für die geometrisch isomeren Reihen der Flavo- und Croceosalze, resp. der Violeo- und Praseosalze, zu dessen Besprechung wir nun übergehen wollen.

Bestimmung der Konfiguration der geometrisch isomeren Kobalt-ammoniaksalze.

Zunächst soll der Beweis dafür erbracht werden, daß die Isomerie der Flavo- und Croceosalze auf derselben Ursache beruht wie die Isomerie der Violeo- und Praseosalze, und daß sich die beiden isomeren Reihen entsprechen.

In der am Schluß der letzten Abhandlung von JÖRGENSEN gegebenen Zusammenstellung der Beziehungen bestimmter Reihen von Kobaltisalsalzen



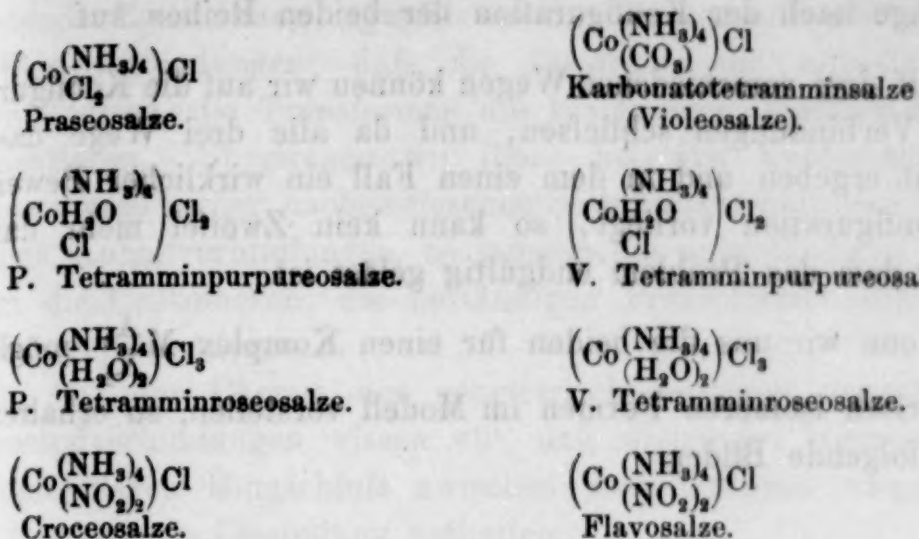
werden die Flavosalze, Karbonatopurpureo- und Praseosalze zu derselben Reihe gerechnet.

In dieser Annahme hat sich JÖRGENSEN getäuscht. Die Flavosalze gehören mit den Karbonatotetramminsalzen in dieselbe Reihe, wie dies aus der Entstehung der ersteren aus den letzteren klar hervorgeht, und wie es schon die Farbe der Karbonatosalze andeutet, bilden sie die Reihe der Violeosale. Isomer mit den Violeosalen sind die Praseosalze, und zu ihnen gehören die Croceosalze, denn aus Praseosalzen entstehen Croceosalze nach demselben Prozeß, nach dem sich die Flavosalze aus den Karbonatosalzen bilden.

Chloropraseokobaltchlorid wird mit essigsäurehaltigem Wasser und Natriumnitrit zum Sieden erhitzt. Das grüne Salz wird bald braun und zum Schluß entsteht eine rotbraune Lösung, aus der sich bald braunes Salz abscheidet. Dasselbe ist Croceochlorid, was durch mikroskopischen Vergleich, durch Darstellung des charakteristischen seidenglänzenden Goldchloriddoppelsalzes, und durch die Nichtfällbarkeit durch Ammonoxalat sicher nachgewiesen wurde.

Da sowohl aus Karbonatotetramminchlorid bei der Darstellung der Flavosalze als auch aus Praseokobaltchlorid bei der Darstellung von Croceosalzen intermediär Tetramminpurpureo- und Tetramminroseosalze entstehen, so ist es klar, daß auch diese in isomeren Formen vorhanden sind.

Wir erhalten folgende Reihen, die sich vollkommen entsprechen:



Die vorläufigen Versuche zum Nachweis der Isomerie der Tetramminpurpureo- und Tetramminroseosalze haben ergeben, daß die Tetramminpurpureosalze der Praseoreihe stark violett, diejenigen der Violeoreihe mehr lila bis rosa gefärbt sind, die letzteren gehen jedoch schon beim Stehen in die ersteren über. Andererseits sind die Pr. Purpureosalze weniger löslich als die der Violeoreihe, und die letzteren gehen viel leichter in die entsprechenden Roseosalze über als die ersteren.

Da nun sowohl aus Karbonatotetramminsalzen als auch aus Flavosalzen beim Behandeln mit konz. Säuren Praseosalze entstehen, so muß bei dieser Umsetzung unter dem Einfluß der Säuren eine Umlagerung eintreten. Dies hat nichts Auffallendes, denn wir wissen, daß allgemein unter solchen Bedingungen die Umlagerung der weniger stabilen geometrisch isomeren Formen in die stabileren eintritt.

Diese Umlagerung steht übrigens auch in der Kobaltreihe nicht vereinzelt da, ich kann schon ein weiteres Beispiel anführen.

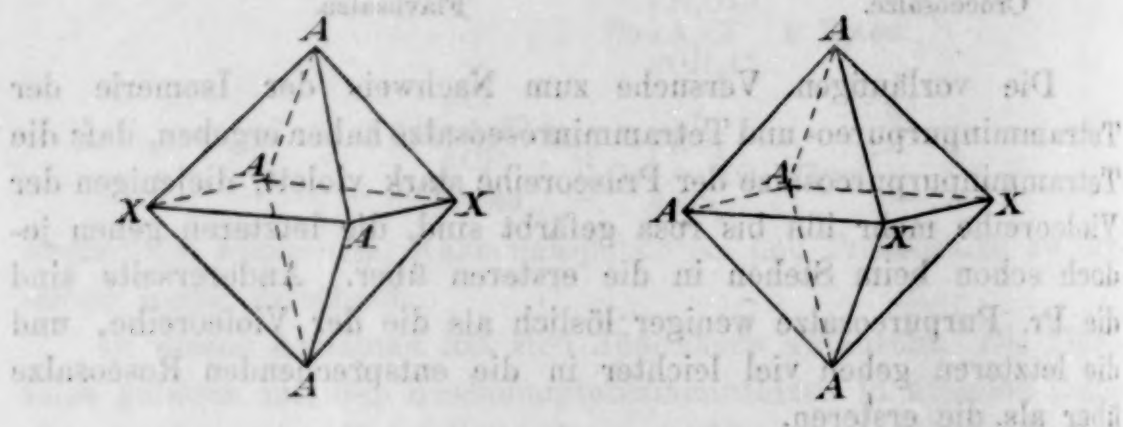
Sowohl aus GIBBS als auch aus ERDMANN'S Triamminnitrit entsteht beim Behandeln mit starken Säuren dasselbe Dichrokobaltchlorid, welches der Praseoreihe angehört, es muß also auch hier eine Umlagerung stattgefunden haben. Es wird sich diese Umlagerung bei weiterer Erforschung der Kobaltisalsalze wohl noch öfters finden.

Ist somit durch obige Betrachtungen nachgewiesen, daß zwei sich vollständig entsprechende Reihen geometrisch isomerer Kobalt-

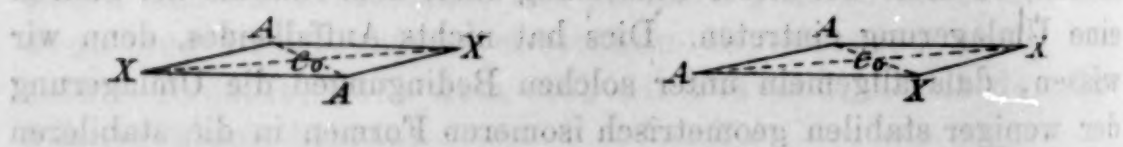
ammoniakverbindungen bestehen, so wirft sich als Hauptproblem die Frage nach der Konfiguration der beiden Reihen auf.

Auf drei verschiedenen Wegen können wir auf die Konfiguration dieser Verbindungen schliessen, und da alle drei Wege dasselbe Resultat ergeben und in dem einen Fall ein wirklicher Beweis für die Konfiguration vorliegt, so kann kein Zweifel mehr darüber walten, dass das Problem endgültig gelöst ist.

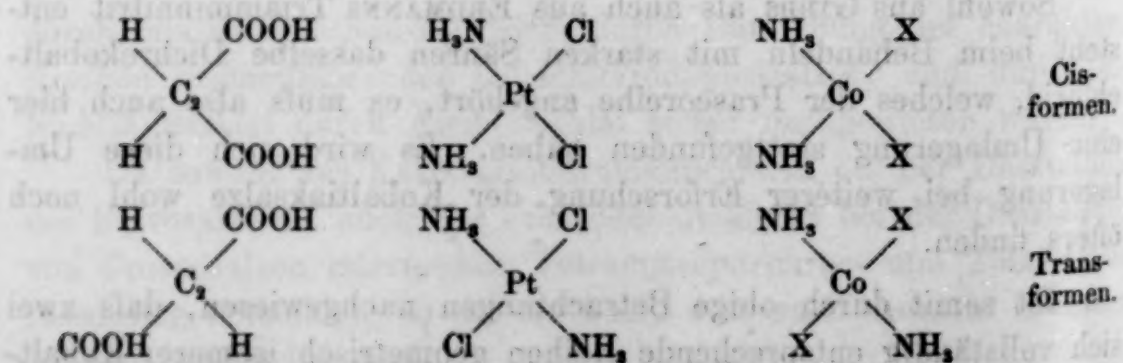
Wenn wir uns die beiden für einen Komplex $M\frac{A_4}{X_2}$ möglichen geometrisch isomeren Formen im Modell vorstellen, so erhalten wir davon folgende Bilder.



Legen wir nun durch die beiden Radikale X und das Centrumatom eine Ebene, so ergeben sich für die letzteren folgende Bilder,

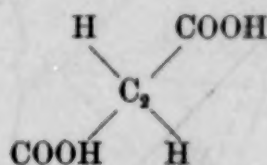
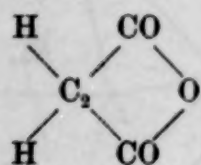


d. h. wir können diese geometrische Isomerie auf den allgemeinen Fall der Cis- und Trans-Isomeren zurückführen, wie dies folgende Zusammenstellung zeigt:



Es ist nun 1. eine bei dieser geometrischen Isomerie allgemein auftretende Erscheinung, sowohl bei den Kohlenstoff- als auch bei den Platinverbindungen, daß die Cisformen die unbeständigen, labilen Formen, die Transformen die beständigen, stabilen Formen repräsentieren. Übertragen wir diese bei den Kohlenstoff- und Platinisomeren sicher nachgewiesenen Stabilitätsverhältnisse auf die analogen Kobaltverbindungen, so müssen die unbeständigen Violeoformen die Cisisomeren, die beständigen Praseoformen die Transisomeren repräsentieren.

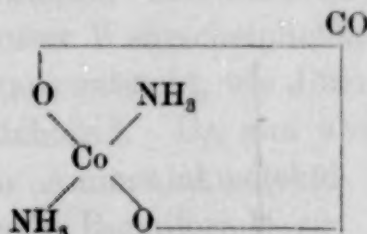
2. Aus der Chemie der geometrisch isomeren ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wissen wir, daß diejenigen Isomeren zum intramolekularen Ringschluss zwischen zwei Gruppen neigen, die diese Gruppen in Cisstellung enthalten.



Übertragen wir diese Thatsache auf die Kobaltverbindungen, so werden wir zum Schlusse geführt, daß in den Karbonatotetramminsalzen die an Kobalt gebundenen beiden Sauerstoffatome der Kohlensäuregruppe, sehr wahrscheinlich die Cisstellungen einnehmen werden.



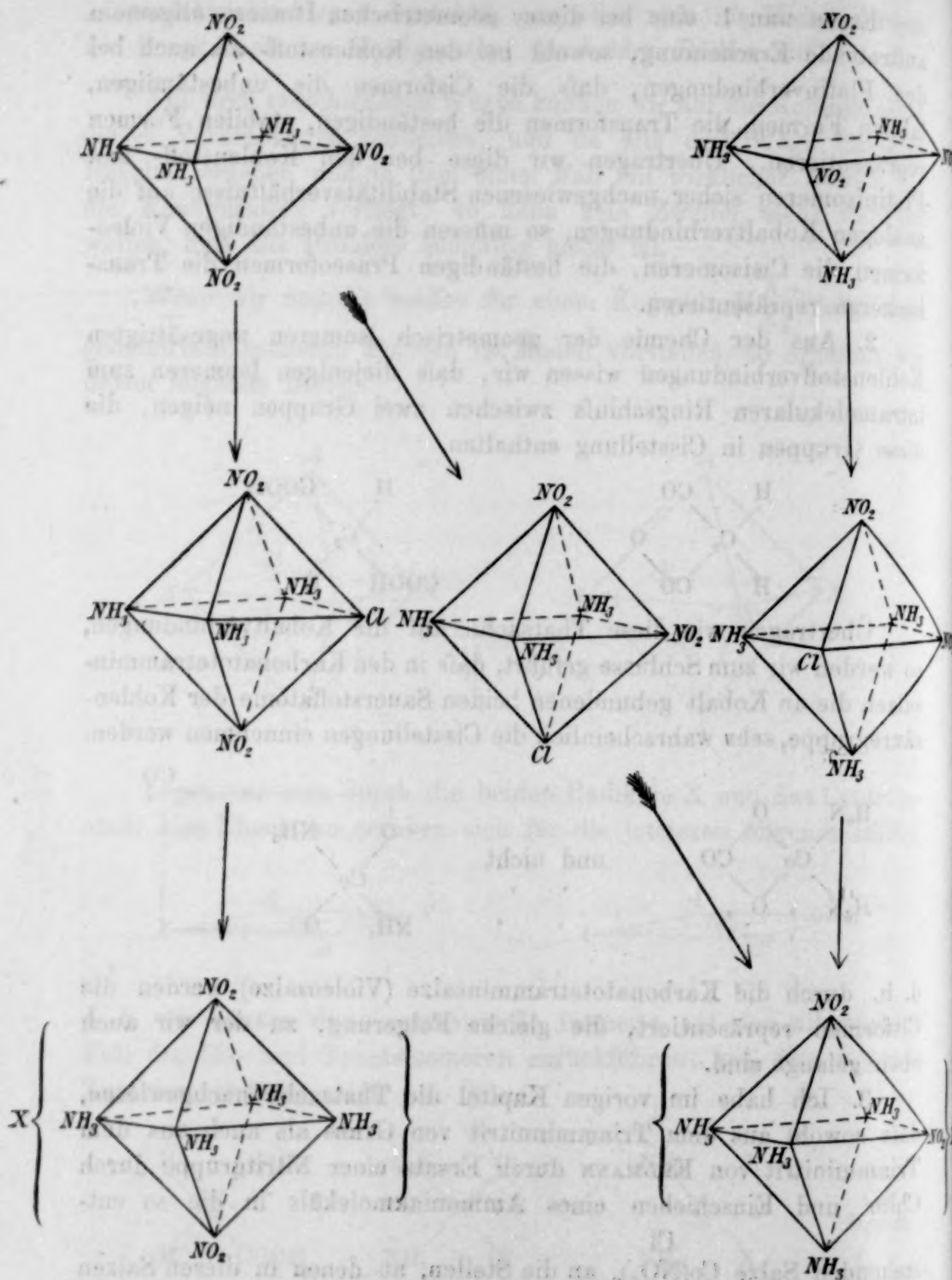
und nicht



d. h. durch die Karbonatotetramminsalze (Violeosalte) werden die Cisformen repräsentiert, die gleiche Folgerung, zu der wir auch oben gelangt sind.

3. Ich habe im vorigen Kapitel die Thatsache nachgewiesen, daß sowohl aus dem Triamminnitrit von GIBBS als auch aus dem Triamminnitrit von ERDMANN durch Ersatz einer Nitritgruppe durch Chlor und Einschieben eines Ammoniakmoleküls in die so ent-

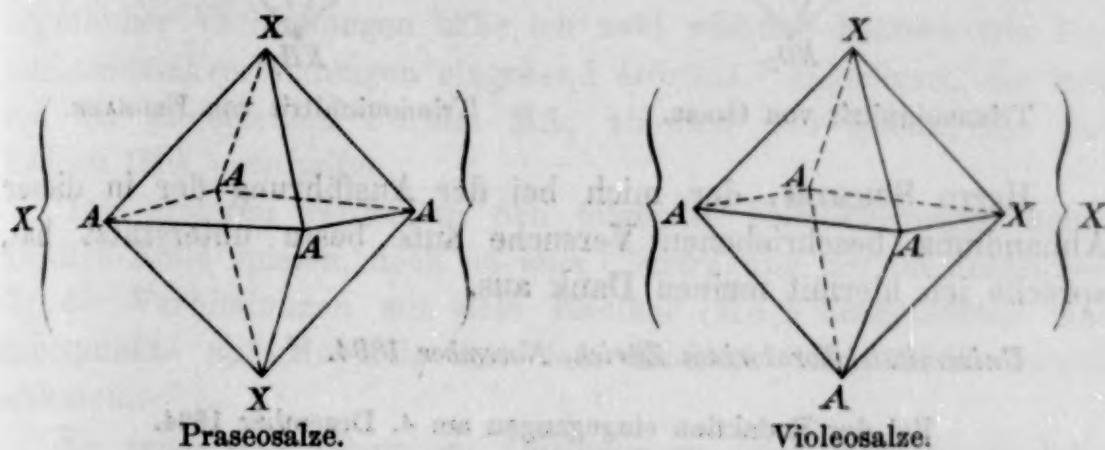
stehenden Salze $\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ an die Stellen, an denen in diesen Salzen die Chloratome sich befinden, Flavosalze erhalten werden. — Betrachten wir nun die Raumformeln der so entstehenden Verbindungen:



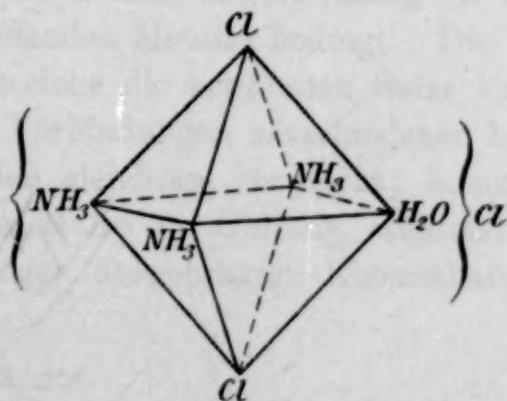
so ergibt sich sofort, daß diejenigen Dinitrotetramminsalze, die aus beiden Triamminkobaltnitriten entstehen können, diejenigen sind, welche die beiden Nitritgruppen in Nachbarstellung enthalten, also die Cisformen darstellen.

Da nun die Flavosalze aus beiden Triamminnitriten gewonnen werden, so müssen die Flavosalze die Cisformen repräsentieren, und da die Flavosalze, wie ich oben erörtert habe, Violeosalze sind, so müssen die Violeosalze die Cisisomeren der Kobaltreihe darstellen. Also auch auf diesem dritten Wege, der einen logischen Konfigurationsbeweis darstellt, kommen wir zu demselben Schluss, wie auf den beiden früheren, weniger beweisenden.

Nach alledem kann nicht mehr daran gezweifelt werden, daß die Praseosalze und Violeosalze des Kobalts durch folgende Raumformeln zu interpretieren sind:

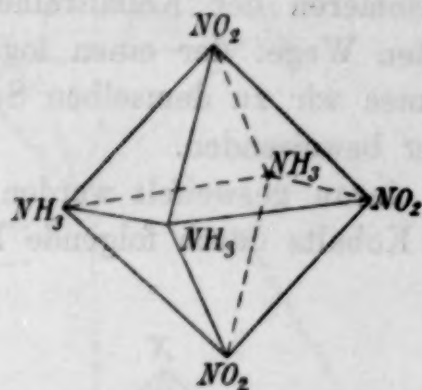


Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, daß sich auch die Raumformeln der Triamminnitrite mit großer Wahrscheinlichkeit ableiten lassen. Das Triamminnitrit von GIBBS entsteht, wie JÖRGENSEN nachgewiesen hat, aus dem Dichrokobaltchlorid. Da nun aber das letztere ein Praseosalz ist, indem ein Ammoniakmolekül durch Wasser ersetzt ist, so kommt ihm folgende Raumformel zu:

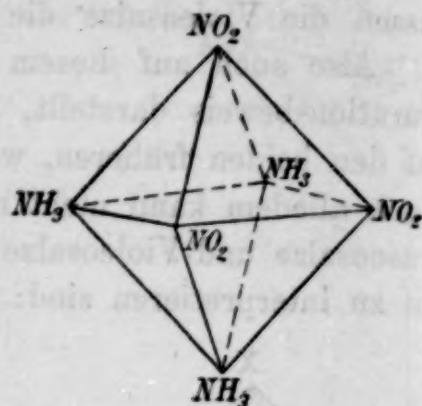


Treten nun in dieses Dichrochlorid an die Stellen, an denen sich die beiden Chloratome und das Wassermolekül befinden, die Nitritgruppen, so muß dem so entstehenden Triamminnitrit, welches

das GIBBS'sche ist, von den folgenden Raumformeln die erstere zu-
kommen, während für das ERDMANN'sche Triamminnitrit die zweite
übrig bleibt:



Triamminnitrit von GIBBS.



Triamminnitrit von ERDMANN.

Herrn SCHMIES, der mich bei der Ausführung der in dieser
Abhandlung beschriebenen Versuche aufs beste unterstützt hat,
spreche ich hiermit meinen Dank aus.

Universitätslaboratorium Zürich, November 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1894.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

III. Mitteilung.

Über Beziehungen zwischen Koordinations- und Valenzverbindungen.

In der ersten erschienenen Abhandlung¹ über die Konstitution anorganischer Verbindungen habe ich zwei wichtige Klassen von Metallammoniakverbindungen eingehend erörtert,² diejenigen, die sich von der allgemeinen Formel MA_6 ableiten und solche, die ein Radikal (MA_4) enthalten.

Die ersteren werden in den folgenden Entwicklungen keine wichtige Rolle spielen, doch ist eine Übertragung der im Folgenden für die Verbindungen mit dem Radikal (MA_4) ausgeführten Gesichtspunkte auf Moleküle mit dem Radikal (MA_6) nicht ausgeschlossen.

Es seien nun diejenigen Darlegungen über Metallammoniakverbindungen mit dem Radikal (MA_4), die für unsere weiteren Betrachtungen von besonderer Wichtigkeit sind, als Einleitung hier vorangestellt.

Wie wir früher gesehen haben, besitzen bestimmte Metallatome (Pt , Pd , Cu etc.) die Eigenschaft, mit 4 Ammoniakmolekülen zu komplexen Radikalen zusammenzutreten. Durch den Zutritt des Ammoniaks wird eine auffallende Änderung in den Eigenschaften der Salze der betreffenden Metalle bedingt. Die charakteristischen Verschiedenheiten, welche die erwähnten Salze vor der Anlagerung von Ammoniak als Verbindungen verschiedener bestimmter Metalle auszeichneten, werden gleichsam verwischt, kommen nur noch in sehr abgeschwächtem Maße zur Geltung, während eine neue Eigenschaft, die die weniger ausgeprägten Eigenschaften des ursprüng-

¹ Diese Zeitschr. 3, 268.

² Damit wollte ich in keiner Weise die erwähnten Klassen als die allein möglichen, oder allein existenzfähigen, ja nicht einmal als die allein bekannten hinstellen, da mir schon damals Repräsentanten anderer Typen bekannt waren; ich trete aber auch heute nicht auf deren Besprechung ein, weil ihnen vor der Hand keine große Bedeutung zukommt.

lichen Salzes vollständig verdeckt, bei sämtlichen Verbindungen gleichartig in den Vordergrund tritt, nämlich das Verhalten als Salze ammoniumartiger Basen.

Dieses Verhalten findet eine einfache Erklärung, wenn man annimmt, daß in den betreffenden Salzen die 4 Ammoniakmoleküle durch ihre spezielle Lagerung eine direkte Bindung zwischen dem Metallatom und den Säureradikalen verhindern und diese letzteren infolge ihrer eigentümlichen Stellung in der unmittelbaren Nähe von Ammoniakmolekülen die Eigenschaften der Säureradikale in Ammoniumsalzen erlangen.

Die Zahl von 4 Ammoniakmolekülen, die in diesen Metallammoniakverbindungen auftritt, erscheint als ein Grenzwert, den wir folgendermaßen charakterisieren können. Sobald er erreicht ist, verhalten sich sämtliche Säureradikale wie die Säureradikale in Ammoniumsalzen; ein weiterer Zutritt von Ammoniakmolekülen¹ hat infolgedessen keine nennenswerte Änderung der Eigenschaften des Salzes mehr zur Folge. Unser Grenzwert ist andererseits der Minimalwert, unter den die Zahl der Ammoniakmoleküle nicht sinken darf, wenn alle zum Metallsalz gehörigen Säureradikale sich als Säurereste von Ammoniumsalzen, d. h. als leicht abdissoziierende Ionen verhalten sollen.

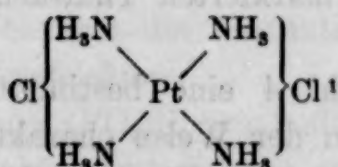
Gerade diese Eigenschaft der Radikale bestimmter Metallammoniakverbindungen, mindestens 4 Ammoniakmoleküle, oder ihnen ähnlich wirkender Moleküle enthalten zu müssen, damit sämtliche, die Valenzen des Metallatoms absättigende Säureradikale eine solche Stellung im Molekül einnehmen, daß sie, wie die Säureradikale von Salzen starker Basen, leicht abdissoziiert werden, möchte ich als die Grundbedingung bezeichnen, der jede Verbindung, die in die Klasse der Verbindungen mit dem Radikal vom Typus (MA_4) einzureihen ist, genügen muß.

Es ergibt sich daraus sofort, daß für den Fall des Austritts von Ammoniakmolekülen aus den oben erwähnten Verbindungen $\{M(NH_3)_4\}X_2$ nicht sämtliche Säureradikale die ihnen in den letzteren zukommenden Eigenschaften beibehalten werden. Wie ich mit MROLATI durch Untersuchung der molekularen Leitfähigkeiten solcher Metallammoniaksalze nachgewiesen habe, verhalten sie sich so, daß bei Austritt eines Moleküls Ammoniak Funktionswechsel eines

¹ Eine solche weitere Anlagerung findet sich in den heute festgestellten Thatsachen selten, ist aber keineswegs ausgeschlossen.

Säureradikals, bei Austritt zweier Moleküle Funktionswechsel zweier Säureradikale eintritt.

Durch eine einfache Vorstellung kann man sich die thatsächlichen Verhältnisse in einem Formelbild klar machen. Die Berechtigung dieser Vorstellung wird dem einzelnen, dem individuellen Gedankengang entsprechend, a priori mehr oder weniger plausibel erscheinen, da sie jedoch alle Thatsachen prägnant ausdrückt, und in ihren Folgerungen die interessanten Isomerieerscheinungen der Platosammin- und Platosemidiamminverbindungen in einfachster Weise interpretiert, so ist ihr ein innerer Gehalt nicht abzusprechen. Diese Vorstellung beruht in der Annahme, daß sämtliche Radikale (Komplexe), welche das Molekül des Metallammoniaksalzes zusammensetzen, in einer Ebene liegen, wie dies z. B. durch die folgende Formel des Platodiamminchlorids ausgedrückt wird.



Die vier mit dem Platinatom zusammengetretenen Ammoniakmoleküle bilden durch ihre eigentümliche Lagerung eine für die außerhalb gelagerten Chloratome undurchdringliche Wasserstoffhülle, so daß die letzteren infolge ihrer Stellung nicht mehr als Säureradikale in Platinsalzen, sondern als Säureradikale von Ammoniumsalzen erscheinen.

Tritt aber nun von den 4 Ammoniakmolekülen des komplexen Radikals $\text{M}(\text{NH}_3)_4$ eines aus, so entsteht in dem Ammoniakring, den ich kurz als erste Sphäre bezeichnen werde, eine Lücke, in die ein außerhalb stehender Komplex eintreten kann. Mit diesem Eintritt ändern sich aber gleichzeitig die Bindungsver-

¹ Die Bindung der Ammoniakmoleküle stelle ich mir in der Weise vor, daß entsprechend meiner früheren Entwicklung im Ammoniak nur drei von den vier Koordinationsstellen des Stickstoffatoms besetzt sind, und die molekulare Addition von Ammoniak durch das Bestreben auch die vierte Koordinationsstelle abzusättigen bedingt wird. Ein an ein Metallatom gebundenes Ammoniakmolekül ergibt dann folgendes Bild.



hältnisse des negativen Restes vollständig, und damit auch seine Eigenschaften, die wesentlich diejenigen eines an Platin gebundenen Säureradikals werden. Genau den gleichen Funktionswechsel erfährt auch der zweite Säurerest, wenn wir aus der Verbindung $(\text{Pt}^{\text{Cl}}_{(\text{NH}_3)_3})\text{Cl}$ ein weiteres Molekül Ammoniak herausnehmen.

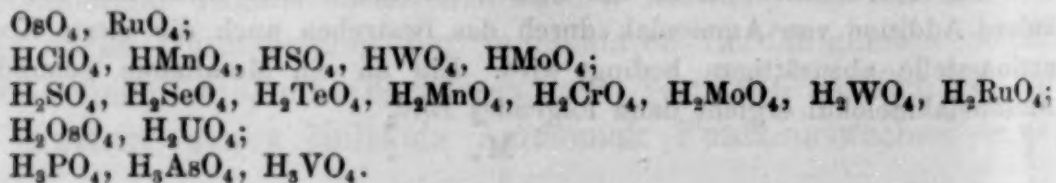
Diese Entwicklungen sind die Übertragung bestimmter, vor der Hand nur bei Molekülverbindungen und speziell bei Metallammoniaksalzen nachgewiesener Thatsachen in ein bestimmtes Formelbild, und finden deshalb zunächst nur auf diese Anwendung.

Es zeigt sich aber, was im folgenden entwickelt werden möge, daß die für diese Molekülverbindungen entwickelten Gesetzmäßigkeiten nicht auf diese Verbindungsklasse beschränkt sind, sondern daß sie auch bei rein atomistischen Verbindungen in genau derselben Form, in scharf markierten Thatsachen zum Ausdruck gelangen.

Wie durch die Zahl 4 eine bestimmte Klasse von Metallammoniakverbindungen in der Weise charakterisiert wird, daß die 4 Ammoniakmoleküle in vieler Hinsicht den Grenzwert des Ammoniakgehaltes darstellen, genau so repräsentiert die Zahl von 4 Sauerstoffatomen einen Grenzwert¹ des Sauerstoffgehaltes der Sauerstoffverbindungen vieler Elemente.

Wie in der obigen Gruppe von Metallammoniaksalzen die Zahl 4 die Minimalzahl der Ammoniakmoleküle repräsentiert, welche notwendig ist, um sämtlichen negativen Radikalen den Charakter starker Ionen zu verleihen, so zeigt es sich, daß bei dieser, durch den Gehalt von vier Sauerstoffatomen charakterisierten Klasse von Verbindungen die vier Atome Sauerstoff notwendig sind, wenn aller gleichzeitig im Molekül enthaltener Wasserstoff (also z. B. in Säuren) als Hydroxylwasserstoff, d. h. in leicht dissoziierbarem Zustand vorhanden sein soll.

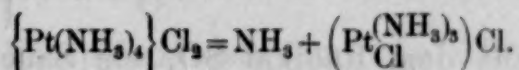
Zur Orientierung in der hier zu behandelnden Frage möge zunächst eine Übersicht über wichtige Verbindungen dieser Klasse gegeben werden:



¹ Daß die Zahl 4 anscheinend einen Grenzwert des Sauerstoffgehaltes repräsentiert, darauf hat schon MENDELEJEFF (Seite 1052) hingewiesen.

Wir können die ganze Reihe der Sauerstoffsäuren bildenden Elemente durchgehen, in der überwiegenden Anzahl von Fällen finden wir, daß O_4 den Grenzwert des Sauerstoffgehaltes darstellt, und das Bedeutungsvolle dieses Grenzwertes ist, daß er sich genau so verhält, wie der Grenzwert 4 in den Metallammoniaksalzen, was an typischen Beispielen durchgeführt werden möge.

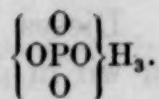
Wir haben gesehen, daß bei den Verbindungen $(M(NH_3)_4)X_2$ durch den Austritt eines Ammoniakmoleküls gleichsam eine Lücke entsteht, in die ein außerhalb stehendes negatives Radikal eintreten kann, und daß der dadurch hervorgebrachte Bindungswechsel gewissermaßen einen Funktionswechsel des Säurerestes bedingt.



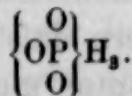
Ähnliches konstatieren wir, wenn aus einem Radikal (MO_4) ein Sauerstoffatom austritt.

Wir wählen als Beispiele die bestuntersuchten Verbindungen, Phosphorsäure und Schwefelsäure.

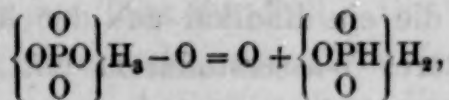
In der Phosphorsäure $(PO_4)H_3$ sind alle drei Wasserstoffatome als sogenannte Hydroxylwasserstoffatome enthalten, d. h. sie sind nicht in direkter Bindung mit dem Phosphoratom; ihre Formel läßt sich analog derjenigen der Metallammoniaksalze in folgender Weise schreiben:



Nehmen wir aus dem Radikal PO_4 ein Sauerstoffatom heraus, so entsteht eine Lücke in dem um das Phosphoratom gebildeten Sauerstoffring, die entstehende Verbindung entspricht folgendem Bilde:



In die entstandene Lücke kann eines der außerhalb stehenden Radikale, in diesem Falle ein Wasserstoffatom, eintreten. Da hierdurch ein Bindungswechsel des betreffenden Wasserstoffatoms von Sauerstoffbindung zu Phosphorbindung bedingt wird, wie es folgende Formulierung zeigt:



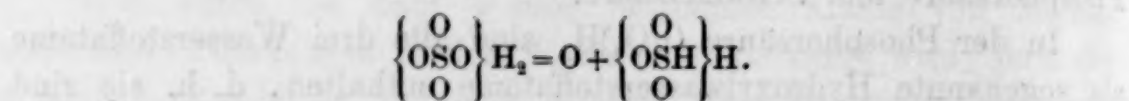
so muß dies im Verhalten der betreffenden Verbindung zum Ausdruck gelangen. Es werden sich in dieser Verbindung nur noch

zwei Wasserstoffatome als Hydroxylwasserstoffe verhalten, das dritte wird eine Ausnahmestellung einnehmen.

Dieses Verhalten ist genau dasjenige der phosphorigen Säure, auf welches immer hingewiesen wird und das schon WURTZ veranlaßt hat, für die phosphorige Säure die sogenannte unsymmetrische Formel $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{P} \\ \text{O}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{H}_2$ aufzustellen.

Ganz gleiche Verhältnisse konstatieren wir bei der Schwefelsäure. In der Schwefelsäure verhalten sich beide Wasserstoffatome als wirkliche Hydroxylwasserstoffe; ihre Formel ist $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OSO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\} \text{H}_2$.

Nehmen wir aus dem Radikal SO_4 ein Sauerstoffatom heraus, so entsteht in der dem Schwefelatom benachbarten Sphäre eine Lücke, in die ein Radikal aus der zweiten Sphäre, in unserem Falle ein Wasserstoffatom, wird eintreten können:



Durch die veränderte Bindungsweise des einen Wasserstoffatoms werden dessen Eigenschaften wesentlich von denen des anderen Wasserstoffatoms abweichen. Dieses abweichende Verhalten der beiden Wasserstoffatome finden wir in den Eigenschaften der schwefligen Säure in charakteristischer Weise, weshalb man dieselbe vielfach als unsymmetrisch konstituiert betrachtet $\left(\text{S}^{\text{H}}_{\text{O}_3} \right) \text{H}$.

Aus meinen früheren Entwicklungen ist bekannt, daß aus den höchsten Typen der Metallammoniaksalze nicht nur ein Ammoniakmolekül austreten kann, sondern daß successive zwei, drei solcher Moleküle austreten können, unter gleichzeitigem Funktionswechsel von zwei, drei negativen Komplexen.

Ein ähnliches Verhalten läßt sich nun auch bei den Sauerstoffverbindungen konstatieren.

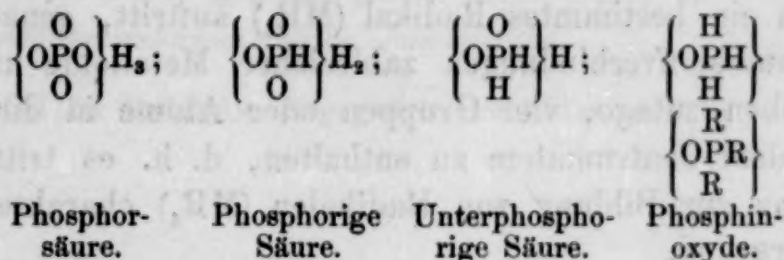
Nehmen wir aus dem Molekül der phosphorigen Säure ein weiteres Sauerstoffatom heraus, so entsteht in der ersten Sphäre eine neue Lücke, in die ein Radikal aus der äußeren Sphäre eintreten kann, ein weiteres Wasserstoffatom tritt in direkte Bindung mit dem Phosphor, die neue Verbindung hat die Formel $\left(\text{P}^{\text{O}_2}_{\text{H}_2} \right) \text{H}$, wir erhalten die unterphosphorige Säure, welche bekanntlich drei

Wasserstoffatome enthält, von denen nur eines als Hydroxylwasserstoff zur Wirkung kommt.

Tritt noch ein weiteres Sauerstoffatom aus dem Radikal $\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}$ der unterphosphorigen Säure aus, so wird auch das letzte, außerhalb der ersten Sphäre befindliche H-Atom in direkte Bindung mit dem Phosphor treten; es würde eine Verbindung $\text{P}\begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ entstehen, die als solche zwar nicht bekannt ist, deren organische Derivate jedoch eine gut charakterisierte Verbindungsklasse darstellen, die sogenannten Phosphinoxyde $\text{P}\begin{smallmatrix} \text{R}_3 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$.

Dafs in den Phosphinoxyden sämtliche Alkylradikale mit dem Phosphor verbunden sind, ist bewiesen, und damit ist auch unsere Folgerung, dafs durch den Austritt eines dritten Sauerstoffatoms aus der Phosphorsäure auch das dritte Wasserstoffatom in die innere Sphäre wandert und in direkte Bindung tritt mit dem Phosphor, erwiesen.

Wir erhalten hierdurch folgende Verbindungsreihe:



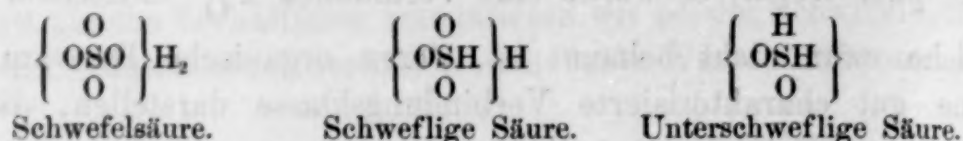
in der deutlich das Grundgesetz, welches die Bildung dieser Verbindungen regelt, das Bestreben des im Mittelpunkt befindlichen Elementes, vier Radikale in der Ebene um sich zu gruppieren, zu Tage tritt.

Die Entwicklungen, die wir in dieser Weise beim Phosphor durchgeführt haben, können wir auch beim Schwefel noch einen Schritt weiter verfolgen.

Wenn unsere Betrachtungen richtig sind, so muß auch das zweite Wasserstoffatom der schwefligen Säure beim Verlust eines Sauerstoffatoms einen Funktionswechsel, bedingt durch die veränderte Bindungsart (Sauerstoffbindung zu Schwefelbindung), erfahren. Dies ist in der That der Fall. Die unterschweflige Säure H_2SO_2 ist zu wenig untersucht, um die Folgerung an ihr kontrollieren zu können, um so besser gelingt dies bei den Monoalkylderivaten, den Sulfinsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{H}$, Benzolsulfinsäure. Dafs der Kohlenwasserstoffrest an den Schwefel gebunden ist, ist

bekannt, daß aber auch der Wasserstoff in diesen Verbindungen in die innere Sphäre getreten ist, geht daraus hervor, daß die Ather der Sulfinsäuren nichts anderes sind als Sulfone, in denen beide organische Radikale an Schwefel gebunden sind.

Wir haben somit auch bei der Schwefelsäure eine Verbindungsreihe, in der unser oben ausgesprochenes Gesetz zum Ausdruck kommt.

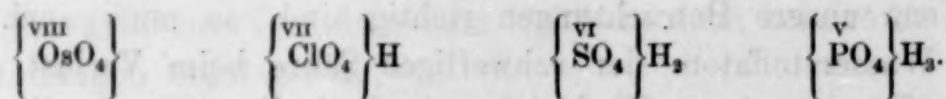


Fassen wir die Schlüsse zusammen, die sich aus den entwickelten Betrachtungen ergeben, so ergibt sich folgendes:

Es zeigt sich, daß genau wie bei den Metallammoniaksalzen eine Verbindungsklasse dadurch charakterisiert ist, daß in den ihr zugehörigen Verbindungen stets 4 Gruppen oder Atome in direkter Bindung stehen mit einem als Centrum wirkenden Atom, d. h. dadurch unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt kommen, daß in ihnen stets ein bestimmtes Radikal (MR_4) auftritt, genau so tritt in den Sauerstoffverbindungen zahlreicher Metalloide und Metalle das Bestreben zutage, vier Gruppen oder Atome in direkter Bindung mit dem Centrumatom zu enthalten, d. h. es tritt ebenfalls die Tendenz zur Bildung von Radikalen (MR_4) charakteristisch in den Vordergrund.

Wir können sagen: Das Radikal MO_4 ist für diese letzteren Verbindungen ebenso der Grundtypus wie das Radikal $\text{M}(\text{NH}_3)_4$ für die zweite Klasse der Metallammoniaksalze.

Die Wertigkeit des Radikals (MO_4) schwankt je nach der Wertigkeit des Centrumatoms und es ergeben sich hierdurch für diese Verbindungsklasse verschiedene Unterklassen, wie folgende Zusammenstellung der Haupttypen zeigt:



Wir erkennen somit, daß in zwei ganz verschiedenen Klassen anorganischer Verbindungen, wovon die eine durch Molekülverbindungen, die andere durch Valenzverbindungen gebildet wird, die Grenz- und Grundtypen durch ein gleiches Gesetz bedingt werden.

Und wie sich aus den Metallammoniaksalzen mit 4 Ammoniakmolekülen bestimmte ammoniakärmere Verbindungen in der Weise

ableiten, daß bei jedesmaligem Austritt eines Ammoniakmoleküls Funktionswechsel eines negativen Restes eintritt, in analoger Weise leiten sich aus den Säuren mit vier Atomen Sauerstoff sauerstoffärmere Verbindungen ab, indem bei jedesmaligem Austritt eines Sauerstoffatoms Funktionswechsel eines Wasserstoffatoms eintritt.

Dieser Funktionswechsel ist bei den Sauerstoffsäuren vielleicht etwas weniger scharf ausgeprägt, als bei den Metallammoniaksalzen, indem bei den ersteren sogenannte Tautomerieerscheinungen auftreten. Diese werden aber nur durch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms bedingt, sie sind sekundärer Natur und können infolgedessen unseren obigen Folgerungen keinen Eintrag thun.

Für beide Verbindungsreihen, die Metallammoniaksalze und die Sauerstoffverbindungen, gelten somit dieselben Gesetze, was darum von der größten Wichtigkeit erscheint, weil die von mir für die Metallammoniaksalze entwickelten Konstitutionsformeln dadurch in vieler Hinsicht ihre scheinbare Ausnahmestellung verlieren und damit ein erster wichtiger Anschluß der Koordinationsverbindungen an die Valenzverbindungen gewonnen wird.

Universitätslaboratorium Zürich, Januar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1895.

Über das Atomgewicht von Wolfram.

Von

MARY E. PENNINGTON und EDGAR F. SMITH.

Ein Studium der auf diesen Gegenstand bezüglichen Litteratur zeigt, daß, während zumeist alle mögliche Vorsorge zur Ausschließung fremder Bestandteile aus dem verwandten Material bei zahlreichen zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Untersuchungen getroffen wurde, im vorliegenden Falle dennoch einige fragliche Punkte bestehen. Der Gegenstand dieser Mittheilung besteht demnach darin, die Aufmerksamkeit auf eine derartige wahrscheinliche Fehlerquelle bei den Wolframatomgewichtsbestimmungen zu lenken, und zwar auf die Gegenwart geringer Mengen von Molybdän, sowie ferner Resultate mitzuteilen, welche nach der augenscheinlichen Entfernung des Molybdäns erhalten wurden.

Frühere Untersuchungen über das Atomgewicht von Wolfram sind zahlreich, und von diesen verdient die von SCHNEIDER unzweifelhaft das größte Vertrauen wegen der Sorgfalt, welche SCHNEIDER aufwandte, um reines Material für seine neuesten Versuche zu bereiten. Erwähnter Verfasser giebt genügenden Beweis für die Abwesenheit möglicher Verunreinigungen und bedient sich, bei der Erwähnung der Gegenwart von Molybdän, folgender Worte: „Molybdän endlich nicht, weil die Molybdänsäure in heftiger Glühhitze flüchtig ist.“¹

Im allgemeinen wissen wir, daß eine vollständige Trennung der Wolframsäure von Molybdänsäure auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Eine Prüfung der von SCHNEIDER berichteten Versuche zeigt in der That, daß er mehrere Male erwähnt, er habe bei Versuchen stark erhitzte Wolframsäure zu reduzieren, an dem vorderen Teile der Reduktions- oder Verbrennungsröhre „ein weißliches Sublimat“ bemerkt. SCHNEIDER schreibt dieses Sublimat der Anwesenheit von Wolframchlorid zu, — könnte es jedoch nicht Molybdänsäure gewesen sein?

WADDELL hat die neuesten Beiträge zur Kenntniss des Atom-

¹ Journ. pr. Chem. 50, 158.

gewichtetes von Wolfram geliefert.¹ Er stiefs bei der Darstellung reiner Wolframsäure auf grosse Schwierigkeiten, und fand nach vielfachen Untersuchungen, dass ROSE's Methode für die Trennung von Molybdän und Wolfram am vorteilhaftesten sei. TRAUBE² und kürzlich FRIEDHEIM³ haben nachgewiesen, dass bei diesem Verfahren das Molybdän nicht vollständig eliminiert wird. Neueste Untersuchungen in diesem wie auch in anderen Laboratorien über künstliche, voraussichtlich reine, wie auch über natürliche Wolframverbindungen haben ergeben, dass dieselben sämtlich Molybdän in erheblichen Mengen enthalten, wonach man unwillkürlich zu der Vermutung kommt, dass die früheren Bestimmungen des Wolframatomgewichtes durch die Gegenwart von Molybdänspuren beeinflusst wurden. Eine vollständige und absolute Entfernung derselben würde dazu beitragen, den Wert dieser Konstanten des Wolframs wesentlich zu erhöhen. Ein Versuch in dieser Richtung erschien daher sehr wünschenswert.

Es wurde zunächst ein Versuch angestellt, die Wolframsäure durch Darstellung der Natronsalze von Verunreinigungen zu befreien. Dieses Verfahren wurde jedoch aufgegeben, da Spuren von Alkalien hartnäckig dem Wolfram anhafteten. Diese Thatsache ist nicht neu; SCHNEIDER war sich derselben wohl bewusst und nahm infolgedessen Zuflucht zu einer anderen Methode, welche auch bei dieser Untersuchung mit einigen Modifikationen angewandt wurde.

Eine Quantität Wolframsäure, welche aus Wolframmineral dargestellt war, wurde drei Tage lang in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt; letztere dann abgegossen und das gelbe Oxyd gut mit Wasser gewaschen. Sodann wurde es die gleiche Zeitdauer mit kochendem Königswasser behandelt, während die saure Lösung von Zeit zu Zeit abgegossen wurde. Das Waschwasser und die saure Flüssigkeit wurden auf Eisen geprüft. Sobald sich dies nicht mehr nachweisen liess, wurde die gewaschene Säure in gelbem Schwefelammonium, unter möglichster Ausschlussung der Luft, aufgelöst. Die Lösung wurde von unlöslichem Material abfiltriert, nahezu bis zum Krystallisationspunkt eingedampft und Salzsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde dann von dem resultierenden Niederschlag entfernt, letzterer gegläht und mit Salpetersäure und später mit Königswasser gekocht. Die erhaltene Säure zeigte

¹ *Amer. Chem. Journ.* 8, 280.

² *Jahrb. Mineral.* (Beilageband) 7, 232.

³ *Diese Zeitschr.* 1, 76.

keine Spur von Eisen oder Mangan mehr. Sie wurde dann gewaschen, in eine Porzellanschale gebracht, mit destilliertem Wasser übergossen und Ammoniakgas über die Flüssigkeit geleitet, bis sie gesättigt war. Mehrere Tage waren zu diesem Zweck erforderlich. Nur ein ganz geringer Rückstand blieb ungelöst. Derselbe enthielt eine Spur Kieselsäure und ein wenig grünlichgelbes Oxyd. In die ammoniakalische Lösung wurde sodann Schwefelwasserstoffgas geleitet und dieselbe dann mehrere Stunden auf 80°C. erwärmt. Bei Zugabe reiner verdünnter Salzsäure zu dieser Lösung wurde dreifaches Schwefelwolfram niedergeschlagen. Dieses wurde abfiltriert, gewaschen und in einem grossen Porzellantiegel unter Luftzutritt erhitzt. Die auf diese Weise dargestellte Wolframsäure enthielt weder Kieselsäure, noch Eisen, noch Mangan. Wäre Zinn ursprünglich zugegen gewesen, so wäre es durch das Königswasser eliminiert worden, und etwa vorhandene Tantalsäure würde zurückgeblieben sein, als die Wolframsäure der Behandlung mit Schwefelammonium ausgesetzt wurde. Hierauf mußte die Gegenwart oder Abwesenheit von Molybdän nachgewiesen werden. Eine Portion der gereinigten Wolframsäure wurde in das Ammoniaksalz übergeführt und die Schwefelcyanprobe¹ auf Molybdän mit der vorliegenden wässerigen Lösung ausgeführt. Molybdän war deutlich nachweisbar und es hatte das Erhitzen der Wolframsäure in dem anfänglichen Reinigungsverfahren diesen Konstituenten nicht entfernt. Anstatt ROSE's Verfahren zu adoptieren, wie es WADDELL that, und auf diese Weise die mögliche Verunreinigung durch fixes Alkali herbeizuführen, brachten wir die Reaktion von DEBRAY in Anwendung — die Verflüchtigung der Molybdänsäure als Oxychlorid — $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$.² Die Versuche von PÉCHARD³, wie auch die erst letzthin durchgeführten Versuche von SMITH und OBERHOLTZER⁴ und diejenigen von SMITH und MAAS⁵ zeigen zur Evidenz, daß Molybdän auf diese Weise aus Wolframverbindungen ausgetrieben werden kann.

Zu diesem Zweck wurde der Rest der Wolframsäure in Portionen in ein Porzellanschiffchen gebracht und dieselben bei gelinder Hitze ($150\text{--}200^{\circ}\text{C.}$) der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt, bis kein flüchtiges Sublimat von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ mehr zu bemerken war.

¹ BRAUN, *Zeitschr. anal. Chem.* 2, 36.

² *Compt. rend.* 46, 1098 und *Lieb. Ann.* 108, 250.

³ *Compt. rend.* 114, 173 und *Diese Zeitschr.* 1, 262.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 18 und *Diese Zeitschr.* 4, 236.

⁵ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 397 und *Diese Zeitschr.* 5, 280.

Bei erneuerter Oxydation der rückständigen Wolframsäure in offenen Porzellantiegeln und darauf folgender Behandlung von Portionen derselben nach dem Schwefelcyanverfahren war Molybdänsäure nicht mehr nachweisbar. Dies wurde als Beweis für seine völlige Entfernung angesehen.

Die Wolframsäure, welche dem in dem letzten Paragraphen beschriebenen Verfahren unterworfen worden war, wurde in Wasser suspendiert, in welches Ammoniakgas geleitet wurde. Dieselbe löste sich, ohne eine Spur fremder Substanz zu hinterlassen. Das nach dem Eindampfen erhaltene Salz wurde dreimal umkrystallisiert, dann getrocknet und, unter sorgfältigem Ausschluss von Staub, erhitzt. Dieses Material wurde nun als genügend rein für die vorgeschlagenen Versuche erachtet. Da es nicht in unserer Absicht lag, irgend welche Bestimmungen durch die Reduktion der Säure zu versuchen, wurde letztere in einem Strome sorgfältig gereinigten Wasserstoffs in Metall übergeführt. Die Reduktionen wurden in einem grossen Platintiegel nach dem Verfahren von VON DER PFORDTEN¹ ausgeführt. Da das reduzierte Metall sich langsam mit Platin verbindet, wurde das resultierende metallische Pulver in allen Fällen nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom vorsichtig aus dem Tiegel geschüttet. Die Reduktion der Wolframsäure geht in obiger Weise ganz schnell von statten und ist stets vollständig. Das Produkt ist schwarzgrau; als spezifisches Gewicht desselben wurde 18.64 bei 0° gefunden. Es wurde sorgfältig in Trockenflaschen, vor Staub und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt.

Der Betrag an Sauerstoff, welcher bei der Überführung des Wolframs in Wolframsäure absorbiert wird, wurde als Basis der in dieser Mitteilung angeführten Bestimmungen angenommen.

Die Oxydationen wurden in Porzellantiegeln vorgenommen welche in eng anschliessenden Asbestringen plaziert wurden, so daß reduzierende Gase das heisse Oxyd nicht berühren konnten. Um Verlust von mechanisch fortgerissenen Teilchen zu vermeiden, wurde einen halben Zoll über dem Tiegel ein Porzellandeckel von grösserem Durchmesser angebracht. Eine sorgfältige Prüfung dieses Deckels von Zeit zu Zeit ergab nicht die geringsten Spuren von Wolframsäure. Staubteilchen wurden auch auf diese Weise ausgeschlossen, und es wurden diese Reduktionen in einem besonderen Zimmer ausgeführt, in welchem sonst nicht gearbeitet wurde. Alle Zugluft

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 731.

vermied man sorgfältig. Die Tiegel wurden mit Nickeltiegelzangen angefaßt und in Vakuumexsikkatoren über Schwefelsäure erkalten gelassen. Chlorcalcium kann augenscheinlich für diesen Zweck nicht benutzt werden; wenigstens wurde stets eine oberflächliche grüne Färbung an der auf diese Weise getrockneten Säure beobachtet. Direktes Sonnenlicht veranlaßt auch eine Reduktion der Wolframsäure, weshalb die Exsikkatoren mit einem schwarzen Tuch bedeckt wurden.

Beim Beginn jeder Oxydation war die benutzte Flamme ganz klein. Das Metall nahm während der Oxydation an Volumen zu und hatte in fünf Minuten eine leicht gelblichgrüne Farbe angenommen. Nach einer halben Stunde erhitzte man stärker und stärker, bis die Oxydation beendet war. Die erste Periode jeder Oxydation dauerte fünf Stunden, worauf der Tiegel nebst Inhalt abgekühlt und gewogen wurde. Die zweite Periode dauerte drei Stunden länger, worauf der Tiegel nach dem Erkalten gewogen wurde; selbst wenn sich kein Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Gewichte ergab, so wurde das Erhitzen dennoch zwei Stunden länger fortgesetzt. Das dritte Gewicht wurde bei Gewichtskonstanz als endgültig angenommen. Jede Oxydation wurde daher nicht eher als beendet betrachtet, bis sie wenigstens zehn Stunden lang fortgesetzt war.

Die Wägungen wurden auf einer BECKER'schen Wage mit bereits für diese Arbeit adjustierten Gewichten ausgeführt. Man erhielt, nach Reduktion auf den leeren Raum und unter Benutzung des Wertes für Sauerstoff = 16, folgende Resultate:

	Gewicht von Wolfram in Grammen	Gewicht des Sauerstoffs in Grammen	Atomgewicht des Wolframs
1	0.862871	0.223952	184.942
2	0.650700	0.168900	184.923
3	0.597654	0.155143	184.909
4	0.666820	0.173103	184.902
5	0.428228	0.111168	184.900
6	0.671920	0.174406	184.925
7	0.590220	0.153193	184.933
8	0.568654	0.147588	184.943
9	1.080973	0.280600	184.913

Mittel = 184.921

Maximum = 184.943

Minimum = 184.900

Differenz: 0.043

CLARKE¹ und BECKER² gelangen beide bei ihren Wiederberechnungen dieser Konstanten des Wolframs zu den Zahlen 184.02 (O=16), während OSTWALD³ sagt: „der Durchschnitt guter Bestimmungen ist $W=184$ “. WADDELL⁴ giebt als den Durchschnitt seiner Bestimmungen 184.5 (O=16) an. Die in dieser Mitteilung angeführten Resultate zeigen daher eine bedeutende Differenz im Vergleich zu den gewöhnlich als außerordentlich korrekt betrachteten Werten.

Der Beweis für die Abwesenheit von Molybdän ist in den früheren Veröffentlichungen keineswegs befriedigend. WADDELL erkannte dies und benutzte daher ROSE's Methode zur Entfernung des Molybdäns aus seinem Ausgangsmaterial. Seit der Veröffentlichung seiner Untersuchungen haben andere Experimentatoren die Unzulänglichkeit dieser Methode und ihre Untauglichkeit für WADDELL's Zweck nachgewiesen.⁵ Aus diesem Grunde wurde ROSE's Methode bei der vorliegenden Untersuchung nicht befolgt, — und ferner auch in der Befürchtung, daß schwer eliminierbare Alkalien eingeführt werden könnten. Als Ersatz wurde die Methode von DEBRAY adoptiert.

Bei Erwägung der Faktoren, welche möglicherweise eine Erhöhung des Atomwertes veranlaßt haben könnten, ergeben sich — abgesehen von der durch die völlige Entfernung des Molybdäns veranlaßten Erhöhung — zwei Punkte. Zunächst könnte eine Okklusion von Wasserstoff durch das feinverteilte metallische Wolfram beim Abkühlen in diesem Gase ein solches Resultat herbeiführen. WADDELL (l. c.) ist infolge eines Versuches überzeugt, daß eine solche Gasokklusion nicht stattfindet. DERENBACH⁶ giebt an, daß eine beträchtliche Wasserstoffmenge durch das feinverteilte Metall zurückgehalten wird. Die Frage ist daher von Wichtigkeit; und obwohl diese Mitteilung keine Daten hierüber enthält, so würde doch, falls eine Okklusion, gleich der von DERENBACH⁷ behaupteten, bei jedem in dieser Untersuchung verzeichneten Versuch einträte, das Endresultat nicht gleich dem wirklich erhaltenen sein. Wir müssen

¹ *Recalculation of the Atomic Weights* (1882), Washington.

² *Atomic Weight Determinations* (1880), Washington.

³ *Grundzüge der allgemeinen Chemie*, übersetzt von WALKER (1890) S. 30.

⁴ *Amer. Chem. Journ.* 8, 280.

⁵ TRAUBE, FRIEDHEIM l. c.

⁶ Inaug.-Dissertation. Würzburg 1892.

⁷ Dissertation, S. 43.

daher nach einem anderen Grunde für die Erhöhung des Atomwertes suchen. Die Reduktionen der Wolframsäure wurden in einem Platingefäße ausgeführt. Eine Prüfung des metallischen Wolframs auf Platin ergab dessen Abwesenheit. Ferner verflüchtigt sich Wolframsäure in geringem Grade bei hohen Temperaturgraden und ihre Verdunstung würde dazu beitragen, den Endwert der Wolfram-Konstanten zu erhöhen. Indessen liegt kein Beweis vor, daß auf diese Weise ein Verlust eintrat, denn auf dem über dem Tiegel angebrachten größeren Porzellandeckel fand sich während der langdauernden Erhitzung niemals Wolframsäure. Selbst wenn eine solche Verflüchtigung stattgefunden hätte, so ist es durchaus nicht wahrscheinlich, daß drei Wägungen hintereinander hätten konstantes Gewicht ergeben können. Fernerhin schließt die bemerkenswerte Übereinstimmung der individuellen Resultate den Gedanken aus, daß die Erhöhung des gefundenen Atomgewichtes der Verflüchtigung von Wolframsäure zuzuschreiben sei. Es erscheint vielmehr die Annahme durchaus berechtigt, daß der neue Wert einer vollständigen und kompletten Elimination der letzten Spuren von Molybdän aus dem Wolfram vor dessen Oxydation zuzuschreiben ist.

University of Pennsylvania, November 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1894.

Über das Atomgewicht des Wolframs.

Von

EDGAR F. SMITH und EN. D. DESL.

Die meisten Versuche, welche zur Bestimmung dieser Konstanten ausgeführt wurden, bestehen in der Reduktion der Wolframsäure und darauf folgender Oxydation des Metalles. Zwei Experimentatoren haben versucht, das bei der Reduktion der Wolframsäure entstehende Wasser zu wiegen. A. RICHE¹ machte fünf solcher Versuche; das daraus abgeleitete Atomgewicht ergibt sich zu 174 ($O=16$). 3 Jahre später stellte BERNOULLI² zwei Versuche an und der Wert, welchen er für diese Konstante erhielt, war 186. In beiden Fällen existiert bedeutende Verschiedenheit in den individuellen Resultaten.

Nach einer früheren Mitteilung von SMITH und PENNINGTON wurde der Wert 184.9 erhalten, welcher ganz wesentlich von dem verschieden ist, welcher gewöhnlich als das wahre Atomgewicht des Wolframs betrachtet wird. In der vorliegenden Untersuchung haben wir versucht, den Atomwert aus der Wassermenge zu bestimmen, welche bei der Reduktion der Wolframsäure gebildet wird, hauptsächlich, um festzustellen, ob die Elimination der letzten Spuren von Molybdän etwa die bedeutende Erhöhung des Atomgewichts herbeiführt. Man wird sich erinnern, daß auf diesen Punkt von SMITH und PENNINGTON großes Gewicht gelegt wurde. Bei der Darstellung unserer Wolframsäure hielten wir genau an jener Methode der Reinigung fest und beobachteten alle von diesen Autoren vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln. Was die Einzelheiten ihres Verfahrens anbetrifft, so sei auf jene Mitteilung verwiesen.

Der von uns bei den Reduktionen gebrauchte Wasserstoff wurde aus Schwefelsäure und dem reinsten erhältlichen Zink dargestellt und zur Reinigung durch eine Reihe von Flaschen mit übermangansaurem Kali, alkalischer Bleinitratlösung, Silbernitratlösung, kaustischem Kali, Schwefelsäure, dann durch Chlorcalcium und endlich durch eine 23 cm lange Glasröhre, die mit blankem, poliertem Eisendraht gefüllt war, geleitet. Letztere wurde fortwährend mit einem Bunsen-Brenner erhitzt. Hierauf wurde das

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] (1857) 50, 10.

² *Pogg. Ann.* 111, 599.

Gas in die Röhre eingelassen, wo es mit der erhitzten Wolframsäure in Berührung kam, welche letztere sich in einem Platinschiffchen befand. Das bei der Reduktion entstandene Wasser wurde in einer gewogenen, mit Glasstöpsel versehenen U-förmig gebogenen Röhre, welche mit entwässertem Chlorcalcium gefüllt war, aufgefangen. Eine ähnliche Röhre wurde an diese gefügt, um die Absorption von Feuchtigkeit aus der umgebenden Atmosphäre zu verhindern. Alle Wägungen wurden auf Luftleere reduziert und in den Berechnungen Sauerstoff gleich 16 und Wasserstoff als 1.008 (CLARKE) angenommen.

Resultate.

WO ₃	H ₂ O	Atomgewicht von Wolfram
0.983024	0.22834	184.683
0.998424	0.23189	184.709
1.008074	0.23409	184.749
0.911974	0.21184	184.678
0.997974	0.23179	184.704
1.007024	0.23389	184.706

Durchschnitt = 184.704

Maximum = 184.749

Minimum = 184.678

Differenz = 0.071

Der Durchschnitt 184.704 ist niedriger als der von SMITH und PENNINGTON gefundene Wert. Die Abweichung mag möglicherweise der Methode zuzuschreiben sein, oder persönlichen Faktoren, welche die Arbeit beeinflussten.¹ Wir glauben jedoch, daß das Resultat klar beweist, daß das Atomgewicht von Wolfram sicherlich größer ist, als es gewöhnlich angenommen wird, und aller Wahrscheinlichkeit nach hat das in dem Wolfram vorhandene Molybdän die niedrigen Werte veranlaßt, welche von früheren Experimentatoren² gefunden wurden.

¹ Da die vorliegenden Mitteilungen über diesen Gegenstand völlig unabhängig von diesen Arbeiten sind, so veröffentliche ich dieselben zu dieser Zeit.

E. F. SMITH.

² Einer meiner Assistenten hat eine Untersuchung aller bisher benutzten Methoden für die Bestimmung des Atomgewichts von Wolfram begonnen.

University of Pennsylvania, November 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1894.

Über die spezifische Wärme des metallischen Wolframs.

Von

A. W. GRODSPEED und EDGAR F. SMITH.

Metallisches Wolfram von besonderer Reinheit ist in diesem Laboratorium zur Atomgewichtsbestimmung häufig dargestellt worden, und wir hielten es nicht für uninteressant, dasselbe Material zur Wiederbestimmung der spezifischen Wärme des Metalles zu verwenden. Die von uns zu diesem Zwecke adoptierte Methode ist die von J. JOLY vorgeschlagene.¹

Die Theorie dieser Methode erweist sich als besonders geeignet für kleine Mengen und für Temperaturwechsel, welche zwischen 20° bis 100° liegen. Die erhaltenen Resultate zeigen daher die mittlere spezifische Wärme zwischen diesen Temperaturen an. Angenommen, Mg einer Substanz von der spezifischen Wärme C Kalorien erleidet einen Temperaturwechsel von t_1° auf t_2° durch Kondensierung von $m g$ eines Dampfes bei t_2° , dessen Verdampfungswärme λ Kalorien beträgt, dann ergibt sich offenbar die Wärmegleichung:

$$MC(t_2 - t_1) = m\lambda,$$

woraus C nach Beobachtung der anderen Größen berechnet werden kann.

JOLY nannte seinen Apparat einen „gravimetric calorimeter“, weil sein Hauptbestandteil eine Wägevorrichtung war zur Bestimmung von m , der Masse des beim Herbeiführen des Temperaturwechsels kondensierten Dampfes.

Wasser wird als Substanz zur Kondensation benutzt, weil seine Verdampfungswärme λ genau bekannt ist, und zwar durch REGNAULTS Bestimmungsversuche. Auch seine „chemische Trägheit“, wie auch die dadurch erhaltene entsprechende Temperatúrausdehnung macht Wasser für diesen Zweck besonders geeignet.

Bei der Prüfung seines Apparates bestimmte JOLY die spezifische Wärme von Aluminium, Silber, Platin, Blei und auch von

¹ *Proc. Roy. Soc.* (1886) **41**, 248, 352.

Wasser, wobei diese Substanzen in Glaskugeln eingeschlossen waren. Die bei diesen Proben erhaltenen Werte stimmten sehr genau mit Versuchsergebnissen, welche mit denselben Substanzen, jedoch nach verschiedenen Methoden von REGNAULT, BEDE, MALLET und anderen erhalten worden waren, überein.

Der bei der vorliegenden Untersuchung benutzte Apparat ist ähnlich dem von JOLY angewandten, jedoch etwas einfacher. Er besteht hauptsächlich aus drei Teilen, einem Kessel zur Dampferzeugung, einem kleinen Verschluss (dem Kalorimeter), in welchem der zu untersuchende Körper hängt und der Dampf kondensiert wird, und endlich aus einer empfindlichen Waage, um die Gewichtszunahme, welche durch die Kondensation von Dämpfen herbeigeführt wird, anzuzeigen.

Um das Durchlöchern des Waagekastenbodens zu vermeiden, wurde ein rechtwinkliges Drahtgestell, genügend groß, um den unteren Teil des Waagekastens frei zu umgeben, an dem Haken der unteren Seite des Waagebalkens aufgehängt. Um dies zu bewerkstelligen, müssen die Fenster des Waagekastens etwa 2 cm hoch hinaufgeschoben werden. An dem unteren Teile dieses Gestelles hängt ein dünner, etwa 60 cm langer Platindraht, welcher durch ein kleines Loch im Tische zu dem unten befindlichen Kalorimeter führt. Am Ende dieses Drahtes ist ein kleiner Behälter oder flacher Teller aus Platin angebracht, um die zu untersuchende Substanz aufzunehmen. Das Kalorimeter besteht aus einer Glaskugel von etwa 1 dm Durchmesser, welche einen 3 cm im Durchmesser messenden Hals hat; dieser ist etwa 1 dm aufwärts gebogen. Die Spitze ist mit einem kreisrunden Stück dünnen Marienglases mit einer centralen Öffnung von 2 mm lose bedeckt, durch welche der Platindraht führt. Die Kugel hat nahe der Mitte drei Seitenöffnungen von 3.5 bis 3 cm im Durchschnitt: zwei für das Einlassen und Ablassen des Dampfes, während durch die dritte ein empfindliches Thermometer geschoben wird, um die Temperaturen t_1 und t_2 zu bestimmen. Ein elastischer Kautschukschlauch führt von einer der Seitenöffnungen nach dem Kessel, welcher weniger als 1 m entfernt ist und tiefer steht als das Kalorimeter. Letztere Vorsichtsmaßregel bezweckte, daß der im Kautschukschlauch sich kondensierende Dampf nach dem Kessel zurückfließt, ehe er das Kalorimeter erreicht.

Das bei diesem Versuche verwandte Wolfram bestand aus einem feinen Pulver, so daß eine dünne Glasflasche mit eingeriebenem

Stöpsel zu seiner Aufnahme hergerichtet und an dem feinen Platindraht statt in dem Behälter angebracht werden mußte. Eine Reihe von Versuchen wurde zur Bestimmung der Wärmekapazität der Glasflasche und des herabhängenden Drahtes bis zur Spitze des Kalorimeters ausgeführt. Hierauf führte man das Metall ein und wiederholte den Versuch so weit als möglich unter denselben Bedingungen. Die Differenz in den Wärmekapazitäten in beiden Fällen ist die Wärmekapazität des Wolframs, und diese, dividiert durch die Masse des angewandten Pulvers, ist die gesuchte spezifische Wärme. Bei Einhaltung der vorgeschriebenen Einrichtung liefs sich das Gewicht des Körpers bis auf 0.1 mg leicht bestimmen, und zwar sowohl vor wie nach dem Einlassen des Dampfes. Es ergab sich, daß nur etwa zwei Minuten, nach Einlassen des Dampfes, erforderlich waren, bis ein permanenter Zustand in Bezug auf Temperatur und Gewicht erreicht wurde. Ein dreifach durchlöcherter Glashahn ist sehr passend für den Schlauch, welcher den Kessel mit dem Kalorimeter verbindet. Auch ist die Glasröhre, durch welche der Dampf in das Kalorimeter tritt, hinter der Stelle, an welcher der Dampf durch die Öffnung geht, etwas gebogen, damit etwaige Wassertropfen, welche mit dem Dampf eintreten könnten, nicht auf den Körper niedergeschlagen werden.

Falls der kondensierte Dampf ein bedeutendes Volumen einnimmt und besondere Genauigkeit gewünscht wird, sind mehrere Berichtigungen erforderlich. Da der kondensierte Dampf in Wasserdampf bei 100° anstatt in Luftleere gewogen wird, so ist die bezügliche Masse m um Sv g zu klein, wobei v das Volumen und S die absolute Dichte des Dampfes bei 100° bedeutet. Das scheinbare Gewicht des Körpers wird sich wiederum ändern, wenn die Luft von 20° durch den Dampf von 100° ersetzt worden ist, — und falls das Volumen mehrere Kubikcentimeter beträgt, wird diese Berichtigung sich als bedeutend erweisen. Im vorliegenden Falle sind diese Berichtigungen augenscheinlich zu gering, um das Resultat in der dritten Decimalstelle zu beeinflussen.

Fernerhin hängt der Wert λ von dem Barometerstand ab, d. h. von der Verdampfungstemperatur t_2 , und in einigen Fällen adoptierte JOLY die empirische Formel:

$$\lambda = 536.5 + 0.7(100 - t_2),$$

worin 536.5 offenbar der Wert für λ ist, wenn der Druck 760 mm Quecksilber beträgt oder $t_2 = 100^\circ$ ist. Für die folgenden Berech-

nungen wurde der Wert 537 gleichförmig angenommen, da eine Abweichung von fünf oder sechs Einheiten in dieser Konstanten die spezifische Wärme nur um ein Prozent affizieren könnte.

Fünf Reihen von je drei Versuchen wurden vor und nach der Einführung des Wolframs ausgeführt: w_1 zeigt das Gewicht in der Luft bei t_1° an; w_2 das Gewicht in Dampf bei t_2° ; $w_2 - w_1 = m$; $t_2 - t_1 = \Delta t$; $\frac{m}{\Delta t}$ = Wasserdampf, niedergeschlagen bei einer Temperaturerhöhung um 1° . Eine Prüfung des verwendeten Thermometers ergab einen Fehler von -0.3° nahe 20° , und von -1.1° beim Siedepunkt. Die hier angeführten Temperaturen sind korrigiert.

Ohne Metall.

w_1 g	w_2 g	t_1	t_2	Δt	$\frac{m}{\Delta t}$	Durchschnitt g
5.0537	5.0932	20.9°	99.9°	79.0°	0.0005000	0.00051083
5.0537	5.0942	21.2	99.7	78.5	0.0005159	
5.0537	5.0942	21.3	99.7	78.4	0.0005166	
5.0537	5.0935	21.5	99.9	78.4	0.0005077	0.00051257
5.0537	5.0942	21.3	99.7	78.4	0.0005166	
5.0537	5.0941	21.0	99.7	78.7	0.0005134	
5.0537	5.0940	21.3	99.7	78.4	0.0005140	0.00051357
5.0537	5.0940	21.4	99.7	78.3	0.0005146	
5.0537	5.0939	21.2	99.7	78.5	0.0005121	
5.0537	5.0936	21.3	99.7	78.4	0.0005090	0.00050957
5.0537	5.0938	21.2	99.7	78.5	0.0005107	
5.0537	5.0937	21.1	99.7	78.6	0.0005090	
5.0537	5.0938	21.3	99.7	78.4	0.0005114	0.00051250
5.0537	5.0943	21.2	99.7	78.5	0.0005171	
5.0537	5.0936	21.3	99.7	78.4	0.0005090	

Mit Metall.

w_1 g	w_2 g	t_1	t_2	Δt	$\frac{m}{\Delta t}$	Durchschnitt g
7.7090	7.7620	23.8°	99.8°	76.0°	0.0006974	0.00068133
7.7090	7.7625	21.8	99.7	77.9	0.0006869	
7.7090	7.7615	20.3	99.9	79.6	0.0006597	
7.7090	7.7595	23.8	99.7	75.9	0.0006655	0.00067640
7.7090	7.7607	22.1	99.8	77.7	0.0006655	
7.7090	7.7650	19.7	99.9	80.2	0.0006982	
7.7090	7.7605	23.8	99.7	75.9	0.0006785	0.00068240
7.7090	7.7605	22.3	99.8	77.5	0.0006645	
7.7090	7.7652	20.1	99.9	79.8	0.0007042	
7.7090	7.7610	23.3	99.7	76.4	0.0006806	0.00068253
7.7090	7.7620	22.3	99.7	77.4	0.0006848	
7.7090	7.7635	20.0	99.9	79.9	0.0006822	
7.7090	7.7605	21.1	99.8	78.7	0.0006543	0.00067200
7.7090	7.7645	19.3	99.9	80.6	0.0006887	
7.7090	7.7625	20.3	99.8	79.5	0.0006730	

Wenn man die Durchschnittswerte auf Seite 210 der Reihe nach von denen auf Seite 211 angegebenen abzieht, so erhält man die Masse des Wassers, kondensiert per Grad durch Wolfram allein:

$$\begin{aligned} \text{viz. } w &= 0.00017050 \text{ g} \\ w &= 0.00016383 \text{ g} \\ w &= 0.00016883 \text{ g} \\ w &= 0.00017296 \text{ g} \\ w &= 0.00015950 \text{ g} \end{aligned}$$

Die Subtraktion von w_1 auf Seite 210 von w_1 auf Seite 211 giebt die Masse des bezüglichen Wolframs, viz. $M=2.6553 \text{ g}$. —

Wenden wir nun die Formel an $C = \frac{537 w}{M}$, so haben wir:

$$\begin{aligned} C_1 &= 0.03448 \text{ Kal.} \\ C_2 &= 0.03314 \text{ „} \\ C_3 &= 0.03415 \text{ „} \\ C_4 &= 0.03498 \text{ „} \\ C_5 &= 0.03226 \text{ „} \\ \hline C &= 0.03380 \text{ Kal.} \end{aligned}$$

mit einem wahrscheinlichen Resultatsfehler von ± 0.0003 .

Der Durchschnitt dieser Bestimmungen nähert sich dem früher für diese Konstante des Wolframs gefundenen Wert außerordentlich. Wenn wir das Atomgewicht des Wolframs, wie es von SMITH und PENNINGTON bestimmt wurde, mit dieser spezifischen Wärme multiplizieren, so erhalten wir:

$$184.921 \times 0.0338 = 6.25$$

oder, wenn wir den von SMITH und DESI erhaltenen Wert substituieren:

$$184.704 \times 0.0338 = 6.243,$$

demgemäß ist das Produkt nahezu identisch und gleich dem durch die Multiplikation des Atomgewichtes eines Elementes mit seiner spezifischen Wärme gewöhnlich als einer Konstanten angenommenen Werte.

University of Pennsylvania, November 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1894.

Über die doppelte Umsetzung bei gasförmigen Körpern.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Die Annahme, daß in verdünnten wässerigen Lösungen die Salze in einem Zustand weitgehender elektrolytischer Dissoziation vorhanden sind, wird heutzutage allgemein als gültig betrachtet. Die Ionen der Salze sind nun insoweit selbständig, daß ihr teilweiser Austausch in einer Lösung, welche zwei Salze neben einander enthält, sich ohne weiteres vollzieht. Diese verhältnismäßige Selbständigkeit der Ionen macht uns somit verständlich, weshalb eine Mischung der Lösungen zweier Salze thatsächlich vier verschiedene Salze enthält, vorausgesetzt, daß keine identischen Ionen vorhanden sind. Außerdem erreichen, wie bekannt, die Mengen der gebildeten Salze für bestimmte Temperaturverhältnisse bestimmte Gleichgewichtszustände, jedesmal wenn alle vier Salze löslich sind. Ist jedoch eines der durch den doppelten Umsatz gebildeten Salze unlöslich, so wird der Gleichgewichtszustand fortgesetzt gestört, und der doppelte Umsatz vollzieht sich so lange, bis die Reagentien vollkommen verbraucht sind.

Es ist dies das BERTHOLLET'sche Gesetz.

Es sei, z. B.:



Und zwar gilt dies Gesetz nur für wässerige Lösungen, während es auf Salzlösungen in einem Lösungsmittel, welches ionisierende Eigenschaften nicht zeigt, nicht anwendbar zu sein scheint. Wenigstens — um uns an Thatsachen zu halten — haben einige für gewisse Salze (oder besser für gewisse Ionen) charakteristische Reaktionen bei Lösungen dieser Salze in anderen Lösungsmitteln als Wasser nicht erhalten werden können. So fällt z. B. H_2S nicht mehr das Quecksilber aus einer Sublimatlösung in wasserfreiem Äther oder absolutem Alkohol.

¹ Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von EDMUND THIELE, München.

Wir müßten also annehmen, daß, um den Austausch der die beiden Körper bildenden Bestandteile zu erreichen, unter allen Umständen eine wässrige Lösung angewandt werden muß, d. h. ein Mittel, welches diesem Vorgang günstig ist, kurz, — daß die Wirkung des Wassers die Reaktion einleitet und daß dieses selbst unentbehrlich ist. Indessen dürfte dabei ein wesentlicher Irrtum vorliegen. Die Chemie der wässrigen Lösungen ist eine Chemie für sich, und wir dürfen nach ihren Thatsachen keine Analogieschlüsse ziehen, wenn wir mit anderen Bedingungen zu rechnen haben.

Es liegen wenige Untersuchungen vor über den Vorgang der doppelten Umsetzung von Körpern unter Ausschluss eines Lösungsmittels. GUSTAVSON¹ hat Beobachtungen angestellt über die Reaktionen, welche sich beim Erwärmen der Mischungen von flüssigen Körpern, wie CCl_4 , CBr_4 , BoCl_3 , AsCl_3 , SnCl_4 etc. vollziehen. Die Mischung von CCl_4 und BoBr_3 giebt bei Abwesenheit von Wasser CBr_4 und BoCl_3 , und zwar wird diese Reaktion durch Erhitzen beschleunigt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit stellt sich jedoch ein Gleichgewichtszustand ein, der, nach GUSTAVSON, unabhängig von der Temperatur erscheint, bis zu welcher die Mischung erhitzt wurde. Die zahlreichen Versuche, welche er dann weiter in dieser Richtung unternommen hat, führen ihn zu dem Schlusse, „daß die doppelten Umsetzungen, bei Abwesenheit von Wasser, in Beziehung zu den Atomgewichten der Elemente stehen, aus welchen die wechselseitig auf einander einwirkenden Körper zusammengesetzt sind“. GUSTAVSON hat in dieser Richtung nur solche homogene flüssige Körper untersucht, die bei gegenseitiger Einwirkung keine unlöslichen Produkte ergaben.

Der Versuch BERTHOLLET's² über das Zusammenschmelzen von CaCl_2 und BaSO_4 ist bekannt. Es bildet sich dabei in bestimmtem Verhältnis CaSO_4 und BaCl_2 , und BERTHOLLET führt selbst dieses Beispiel an, um zu zeigen, daß das nach ihm benannte Gesetz nur bei wässrigen Lösungen gültig ist, da bei Abwesenheit von Wasser dieselbe Reaktion auch im umgekehrtem Sinne verlaufen kann. Ebenso erhielt DULONG³ beim Schmelzen von BaSO_4 mit K_2CO_3 einen doppelten Austausch der Komponenten.⁴

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5] (1874) 2, 200.

² *Stat. chim.* I, 133.

³ *Ann. Chim. Phys.* 82, 133.

⁴ Es sei darauf hingewiesen, daß nach den Untersuchungen von FOUSSERAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 5, 354) von POINCARÉ (ebendasselbst 21, 289) und von

Diese Reaktionen gehen aber vor sich bei recht hohen Temperaturen; die Versuche von Prof. W. SPRING¹ dagegen haben gezeigt, daß eine doppelte Umsetzung auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, z. B. wenn trockenes feingepulvertes BaSO_4 mit Na_2CO_3 innig gemischt einige Zeit lang sich selbst überlassen wird, so stellt sich auch in diesem Falle nach einer gewissen Zeit zwischen den beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen ein Gleichgewichtszustand ein; Gleichgewichtszustand, dessen Maß von der Natur der auf einander wirkenden Körper abhängig ist.

Diese Resultate stehen nun jedenfalls in offenbarem Widerspruch mit der Anschauung, daß für eine doppelte Umsetzung ein ionisierendes Lösungsmittel erforderlich ist.

Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich in dieser Hinsicht die Mischung zweier aus je zwei Ionen bestehenden Substanzen verhalten wird, wenn ihre Moleküle ohne das vermittelnde Lösungsmittel, aber in einer dem Lösungszustande entsprechenden Verteilung in Berührung gebracht werden. Wird diese Mischung auch, entsprechend dem Lösungszustand, nicht zwei sondern vier Körper enthalten? — Wir müssen also die Substanzen, deren Reaktion wir prüfen wollen, in Dampfform² zusammenbringen, und um die Analogie mit den zahlreichen Reaktionen der analytischen Chemie vollständig zu erhalten, müssen die beiden Substanzen so gewählt werden, daß der eine der durch den doppelten Umsatz entstehenden

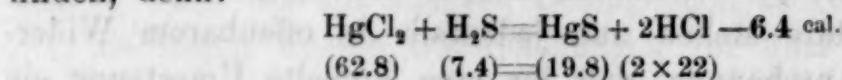
GRAETZ (*Wied. Ann.* 40) die meisten geschmolzenen Salze gute Elektrizitätsleiter sind. Ihre Leitfähigkeit wächst mit der Temperatur und ist nicht gleich Null beim Erstarrungspunkt des Salzes. In Hinsicht auf die elektrolytische Theorie der chemischen Reaktionen sind diese Vorgänge also identisch mit denen, welche in wässrigen Lösungen vor sich gehen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 536. *Bull. Soc. Chim. Paris* 44, 166 und 46, 229. *Bull. Acad. Belg.* [3] (1885) X, 5. — Eine andere Reaktion: $\text{HgCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KCl}$ ist besonders interessant in dieser Hinsicht, da sie äußerst schnell verläuft und durch die Änderung der Farbe der Mischung, die in einem Mörser zerrieben wird, sehr deutlich zu verfolgen ist (s. *Bull. Acad. Belge* [2] 49, 52).

² Nach den Untersuchungen von ARRHENIUS (*Wied. Ann.* 42, 18) über die elektrische Leitfähigkeit der Dämpfe von Salzen, sind die Salze in Dampfform nicht ionisiert. — Die Leitfähigkeit der in einem Bunsenbrenner verdampfenden Salze der Alkalien und alkalischen Erden beruht auf dem Vorhandensein der Ionen der Hydroxyde, welche sich durch doppelten Umsatz zwischen den Dämpfen der Salze und den Wasserdämpfen der Flamme gebildet haben.

Körper bei der Versuchstemperatur fest ist. Andererseits müssen wir, um das Prinzip des Arbeitsmaximums zu umgehen, ein solches Beispiel wählen, daß die Reaktion im umgekehrten Sinne des Affinitätsgrades verläuft, d. h. um uns korrekter auszusprechen, entgegen dem so oft bestrittenen Prinzip BERTHELOT's.

Die Reaktion zwischen H_2S und HgCl_2 , welche vermöge der Unlöslichkeit des HgS in wässriger Lösung ohne weiteres vor sich geht, dürfte unter den beabsichtigten Bedingungen nicht stattfinden, denn:



Die Reaktion ist entgegen dem Prinzip der Maximalarbeitsleistung.¹ Indessen, wenn wir das Gesetz von BERTHOLLET auch auf gasförmige Körper ausgedehnt denken, so kommen wir zu der Meinung, daß diese Reaktion sich wohl vollziehen könnte, denn H_2S ist ein Gas und HgCl_2 ein sehr flüchtiger Körper, HgS dagegen eine verhältnismäßig wenig flüchtige Substanz.

Und in der That, diese Reaktion zwischen den Dämpfen von HgCl_2 und H_2S geht sehr leicht vor sich, wie die folgenden Experimente es zeigen.

Die bei den Beobachtungen angewandte Versuchsanordnung ist so einfach, daß das Experiment leicht wiederholt werden kann. Eine schwer schmelzbare, gut getrocknete Glasröhre AB wurde in einen gewöhnlichen kleinen Verbrennungsofen eingelegt (s. Fig. 1). In derselben befinden sich ausserhalb des Ofens

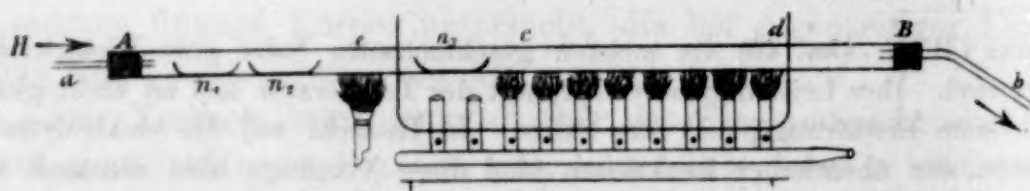


Fig. 1.

zwei mit Schwefelblume gefüllte Schiffchen n_1 und n_2 , während innerhalb des Ofens ein drittes Schiffchen frisch sublimiertes HgCl_2 enthält. Die Röhre b leitet die Dämpfe ab, während von a aus ein Strom reinen und sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrockneten Wasserstoffes eingeführt wird. Wenn der Apparat vollständig mit Wasserstoff gefüllt ist, beginnt man den Teil cd der Röhre zu erhitzen, und zwar bei offenem Ofen und kleinen Flammen, so daß die Temperatur der oberen Hälfte der Röhre mit Sicherheit nicht über 400° steigt. Dann erhitzt man vorsichtig das Schiffchen n_3 , und sobald die Dämpfe des

¹ Nach THOMSEN's Bestimmungen hat man folgende Zahlen: $(533 + 27) - (2 \times 229 + 81) = -39 \text{ K.}$ (Vergleiche OSTWALD's *Allg. Chem.* 2.)

Sublimates begonnen haben, sich in der Röhre auszubreiten, so erhitzt man die Röhre stark bei *e* und schmilzt zugleich den Schwefel im Schiffchen *n*₂ durch eine mit der Hand bewegte Flamme. Man kann so leicht den Schwefel nach und nach ganz verflüchtigen. Dieser verbindet sich dann an der erhitzten Stelle *e* mit dem Wasserstoff. Und da der Wasserstoff im Überschuss vorhanden ist, so ist die Dissoziation des gebildeten H₂S nur eine sehr geringe und sie kann sogar unter günstigen Bedingungen gänzlich vermieden werden.

Sobald sich nun der Schwefelwasserstoff mit den Dämpfen des Sublimats mischt, so erscheint eine Trübung im Rohre: Der trockene Schwefelwasserstoff reagiert mit dem gasförmigen Quecksilberchlorid, und das eine Produkt dieser doppelten Umsetzung, das Schwefelquecksilber, welches bei der Temperatur der weniger erhitzten Teile des Rohres fest ist, schlägt sich hier nieder. Aber in demselben Masse, in welchem es aus dem Aktionsbereich der Dämpfe tritt, wird das zwischen den Dämpfen der beiden Substanzen erreichte Gleichgewicht gestört, und von neuem verläuft die Reaktion in gleichem Sinne, und HgS wird wieder niedergeschlagen. Dieser Vorgang tritt momentan ein, er erfordert nicht mehr Zeit, als wenn er in wässriger Lösung geschähe. Das entstehende Produkt ist krystallinisch. Es ist dieselbe schwarze Modifikation des Quecksilbersulfides, welche kürzlich von W. SPRING¹ untersucht wurde: Durch Reiben mit einem harten Gegenstand wird das gebildete Produkt leicht in die rote Modifikation übergeführt. Auch zeigen die Krystalle denselben charakteristischen Habitus des natürlichen **Metacinnabarits**.²

Um festzustellen, daß das erhaltene Quecksilbersulfid das Produkt einer doppelten Umsetzung zwischen dem dargestellten H₂S und den Sublimatdämpfen ist, und nicht durch die Einwirkung der Schwefeldämpfe auf das Quecksilberchlorid entsteht, habe ich den Versuch wiederholt, indem ich den Wasserstoff durch einen Strom von Kohlensäure ersetzte. Dabei verflüchtigte sich aber das Sublimat in den Schwefeldämpfen, ohne die geringste Veränderung zu erfahren, und verdichtete sich, mit dem Schwefel gemischt, an den kälteren Teilen des Rohres. Wir können also schließen, daß das erhaltene Metacinnabarit das Produkt einer doppelten Umsetzung ist, analog dem Vorgang in wässriger Lösung.

Indessen muß hier doch auf einen Punkt hingewiesen werden.

¹ Diese Zeitschr. 7, 371.

² Diese Krystalle werden später meinerseits Gegenstand einer Beschreibung sein.

Bei der Versuchstemperatur von 400—450° liegt der Schwefel in der Kohlensäureatmosphäre nicht in atomistischer Form vor, sondern als Molekül S_4 oder selbst S_6 , und seine Reaktionsfähigkeit muß bei dieser Polymerisation stark abgeschwächt sein. Andererseits ist bei dieser Temperatur der Schwefelwasserstoff teilweise dissoziiert, und wenn auch der Überschuss an Wasserstoff verhindert, daß Schwefel in freiem Zustande vorhanden ist, so hindert er nicht, daß ein Atom S durch Dissoziation eines Moleküls H_2S frei wird, um dann allerdings gleich wieder mit zwei anderen Atomen H ein neues Molekül H_2S zu bilden. Bei einer sehr hohen Temperatur müssen die Schwefelatome von einem Wasserstoffmolekül zum anderen wandern und dieser Zustand würde ja genau demjenigen entsprechen, in welchem wir uns die Ionen eines Salzes in wässriger Lösung vorstellen. Zur Entscheidung dieser Bedenken bedürften wir nun allerdings neuer Untersuchungen, denn so viel bis heute bekannt ist, sind H_2S und $HgCl_2$ schlechte Elektrizitätsleiter.¹ Die bezüglichen Bestimmungen wurden jedoch bei Temperaturen ausgeführt, die weit unter der angewandten Versuchstemperatur von 400° liegen.

Das Verfahren, welches ich für die künstliche Darstellung des Metacinnabarits anwandte, ist schon von DUROCHER² benutzt worden bei der künstlichen Darstellung verschiedener Sulfide, welche dann ganz die Formen der natürlichen Mineralien zeigten. DUROCHER hat nach dieser allgemeinen synthetischen Methode folgende Körper erhalten: Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz, und die Schwefelverbindungen von Wismut, Antimon, Silber und Kupfer. Indessen sind seine Versuche ausschließlich für geologische Zwecke unternommen worden und wurden deshalb nicht näher beschrieben. Da sie jedoch auch in ganz anderer Hinsicht von Interesse sein dürften, so müßten sie wiederholt werden, und zwar unter den verschiedensten Bedingungen.

Für die Darstellung des Schwefeleisens habe ich dieselbe Versuchsanordnung wie vorher befolgt, da eine höhere Temperatur nicht erforderlich ist.

An Stelle des Schiffchens n_3 wurde ein kleines Reagenzrohr mit sublimiertem Fe_2Cl_6 eingeführt, und dann trockener Wasserstoff durchgeleitet.

¹ OSTWALD, *Allg. Chem.* 2, 776—778.

² *Compt. rend.* (1851) 32, 823. Siehe auch: PELOUZE et FRÉMY, *Traité de chimie* 2, 949; FUCHS, *Die künstlich dargestellten Mineralien* (Einleitung).

Wenn das Rohr vollkommen damit gefüllt war, wurde das Eisenchlorid langsam erhitzt, um die Spuren von Feuchtigkeit, welche es beim Einführen aufgenommen hatte, zu entfernen. Hierbei wird durch den Wasserstoff ein Teil des Fe_2Cl_6 zu FeCl_2 reduziert, welches sich in kleinen Gruppen sehr feiner glänzender Schuppen daneben absetzt. Man erhitzt dann etwas stärker und verflüchtigt das Gemenge der beiden Chlorverbindungen. Der zu gleicher Zeit im Schiffchen n_2 stark erhitzte Schwefel giebt Veranlassung zur Bildung von Schwefelwasserstoff, und sobald dieser in den Teil $c d$ der Röhre gelangt, wird alles dort in Dampfform befindliche Chloreisen sofort in Schwefeleisen übergeführt und niedergeschlagen.

Der Inhalt der Röhre trübt sich, während die Dämpfe durcheinander wirbeln, und je nach der Menge der hinzukommenden Dämpfe fallen sofort dichte Wolken eines schweren Staubes nieder. Das Schwefeleisen setzt sich nicht an den Wänden des Glases fest und seine Bildung vollzieht sich plötzlich. Diese Erscheinung ist wohl verständlich, denn, während das vorher erhaltene Schwefelquecksilber verhältnismässig leicht flüchtig ist, so ist dagegen das Schwefeleisen bei der Temperatur von 400° ein absolut fester Körper. Und ferner, wie ein Niederschlag in wässriger Lösung zur Bildung eine gewisse Zeit gebraucht, wenn er in Wasser etwas löslich ist, aber sofort ausfällt, wenn er gänzlich unlöslich ist, so ist es voraus zu sehen, dass ein analoger Vorgang auch bei der Reaktion zweier Körper im gasförmigen Zustande zu beobachten sein wird. Aber wir wissen ferner, dass absolut unlösliche Niederschläge meistens amorph sind, während bei einer geringen Löslichkeit des Niederschlages, also bei etwas langsamer Bildung, fasst immer ein mikrokrySTALLINISCHES Produkt gebildet wird. Die Analogie zwingt uns also a priori anzunehmen, dass bei Anwendung der Methode von DUROCHER die erhaltenen Produkte um so eher krystallisiert sein werden, je höher die Temperatur war, bei welcher sie sich bildeten, abgesehen natürlich von der individuellen, besonderen Fähigkeit eines jeden Körpers, krystallisiert oder amorph aufzutreten. Man muss ja jedenfalls in den beiden Fällen den Molekülen die nötige Beweglichkeit und Zeit geben, damit sich die krystallinischen Gebilde aufbauen können.

Der erhaltene Niederschlag, der wahrscheinlich eine Mischung mehrerer Sulfide ist, stellt sich dem bloßen Auge als schwarzgraues, feines, scheinbar krystallinisches Pulver dar. Unter dem Mikroskop sieht man einige kleine, nicht meßbare, zerbrochene gelbe Kryställchen blitzern, während die grössere Masse aus einem dichten gelb-grünen Pulver besteht.

Bei der Einwirkung von H_2S auf die Dämpfe des $SbCl_3$ bilden sich unter denselben Bedingungen, wie vorher, Krystalle von Sb_2S_3 , deren Formen identisch sind mit denen des natürlichen Schwefelantimons.¹

In diesem Falle geht die doppelte Umsetzung nicht momentan vor sich, und es bildet sich kein Niederschlag. Man sieht im Gegenteil, wie die Krystallisation an verschiedenen Stellen beginnt, und das Wachstum der Krystalle läßt sich leicht verfolgen. Erhöht man die Temperatur durch Bedecken des Ofens mit Kacheln, so geht die Krystallisation langsamer vor sich und man erhält ein sehr schönes Produkt. Nach dem Abkühlen ist das Rohr ganz erfüllt von glänzenden Plättchen, die eine Länge von 3—7 mm zeigen und baumförmig angeordnet sind.

Das Arsen trichlorid wird zersetzt. Das Arsen verbrennt mit dunkelblauer Flamme.

Der für diesen und den folgenden Versuch benutzte Apparat ist derselbe, nur daß das Schiffchen n_3 durch einen kleinen Destillierkolben ersetzt ist, von dem eine längere Röhre die Dämpfe bis zum anderen Teil des Ofens führt.

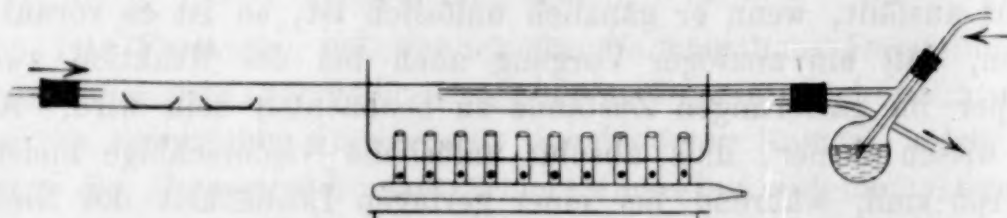


Fig. 2.

Das Zinnchlorid giebt durch die doppelte Umsetzung mit H_2S Zinnsulfid in kleinen goldglänzenden Schuppen, die sich vorzugsweise auf dem weniger heißen Rohre, durch welches die Dämpfe des Chlorids eingeleitet werden, absetzen. Es ist dies jedenfalls nicht das in der Natur vorkommende Stannin, welches Mineral immer in Begleitung der Schwefelverbindungen von Kupfer, Eisen und Zink vorkommt.

Die Darstellungsart dieses Sulfides ist übrigens schon länger bekannt.²

Endlich wurde auch noch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Dämpfe des Molybdänpentachlorid untersucht. Die

¹ Diese recht schönen Krystalle von künstlichem Stibin habe ich Herrn Prof. CESÀRO überlassen, sie werden von ihm an einem anderen Orte beschrieben werden.

² GRAHAM-OTTO, *Anorg. Chem.* 2, 1284.

doppelte Umsetzung mit diesen teilweise dissoziierten Dämpfen ist eine völlige. Ein schwerer Rauch erscheint in dem Rohr, sobald die Reaktionssubstanzen zusammentreffen. Diese Dämpfe bestehen aus außerordentlich feinem Pulver, das von dem Wasserstoffstrom mitgeführt wird und sich am Ende der Röhre in dicken Flocken absetzt. Der Körper scheint amorph zu sein, zeigt indessen unter dem Mikroskop gewisse Spuren von Krystallisation.¹ Die Röhre überzieht sich mit einem Spiegel.

Die vorliegenden Versuche sind nun allerdings nicht zahlreich genug, um irgend welche bestimmten Schlüsse zu ziehen in Bezug auf den Gedanken, welcher mich zu diesen Untersuchungen geführt hat. Da es mir nun aber wahrscheinlich nicht möglich sein wird, dieselben fortzusetzen, so habe ich mir erlaubt, über die wenigen mitgeteilten Versuche zu berichten, und möchte noch daran die folgenden Überlegungen knüpfen.

Das Wasser, das Analogon des Schwefelwasserstoffes, giebt bei Einwirkung auf die Chloride die Oxyde. Schon im Jahre 1823 wurde nach dieser Methode zum ersten Male der Eisenglanz von GAY-LUSSAC² dargestellt. Andere natürlich vorkommende Oxyde wurden nach derselben Methode erhalten von: DAUBRÉE,³ STANISLAS MEUNIER,⁴ FERRIERES und DUPONT,⁵ HAUTEFEUILLE⁶ etc. Die erlangten Resultate sind in geologischer Hinsicht ausreichend, keineswegs jedoch in chemischer Beziehung. So ist der Einfluß der Temperatur auf diese Reaktionen bis jetzt erst einmal näher untersucht worden, und zwar von G. ROUSSEAU⁷ bei der Einwirkung der Wasserdämpfe auf Eisenchlorid. Aus seinen Untersuchungen geht deutlich hervor, daß diese doppelten Umsetzungen zwischen zwei Dämpfen keineswegs mit gleicher Leichtigkeit bei allen Temperaturen vor sich gehen.

¹ Um das Sulfid krystallisiert zu erhalten, entsprechend dem natürlichen Molybdänglanz, könnte man wahrscheinlich, ohne zu höheren Temperaturen zu greifen, das Verfahren von CARNOT mit Erfolg anwenden. Man müßte dann den Schwefelwasserstoff längere Zeit bei geeigneter Temperatur über das amorphe Produkt leiten.

² *Ann. Chim. Phys.* 12, 415.

³ *Compt. rend.* (1849) 29, 135, 227. *Ann. des Mines* [5] (1852) 1, 124. Siehe auch *Géologie expérimentale*.

⁴ *Compt. rend.* (1880) 90, 701.

⁵ FRÉMY's *Encyclop. chim.* 2 (I Nachtrag), 68.

⁶ *Ann. Chim. Phys.* [4] 4, 49.

⁷ *Compt. rend.* (1893) 116, 188.

Diese Reaktionen können sich also unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr vollziehen, — sie haben eine Anfangstemperatur. Auch ist in dem erwähnten Fall der Vorgang besonders kompliziert durch die gleichzeitig auftretenden chemischen Anziehungen zwischen dem gebildeten Oxyd und dem noch nicht zersetzten Chlorid, die nur durch einen beträchtlichen Überschufs des einwirkenden Reagens aufgehoben werden können.

Es ist zu bemerken, dafs sich jede Reaktion fast immer kompliziert durch das Auftreten der entgegengesetzten Umsetzung, aber dies chemische Gleichgewicht wechselt mit der Temperatur, und die Reaktion vollzieht sich zu Gunsten des einen Produktes. Wie bekannt, ist die Lösung des Eisenchlorids hydrolytisch dissoziiert und das Verhältniss des vorhandenen Eisenhydrats wächst mit der Temperatur. Und deshalb gerade müssen wir die Anfänge der von GAY-LUSSAC bei recht hohen Temperaturen erzeugten Reaktionen in der Hydrolyse der Eisenchloridlösungen aufsuchen.

Nach den vorerwähnten Überlegungen scheint es mir nun, dafs wir das auf die vergasten Salze ausgedehnte BERTHOLLET'sche Gesetz in folgender Weise formulieren können: Wenn die Mischung der Dämpfe von zwei zusammengesetzten Körpern durch doppelte Umsetzung ein bei herrschender Temperatur und Druck festes Produkt geben kann, während die drei anderen Produkte gasförmig bleiben, so wird sich dieses immer in fester Form aufserhalb dieser Atmosphäre abscheiden; — dafs dies Gesetz in gewissen Fällen nur bei sehr hohen Temperaturen seine Gültigkeit bewahren wird, und dafs die nähere experimentelle Erforschung desselben von grossem Interesse sein würde, ergibt sich gleichfalls.

Schliesslich möchte ich noch auf die höchst bemerkenswerte dynamische Theorie der chemischen Verbindungen von AL. WILLIAMSON¹ hinweisen. WILLIAMSON nimmt an, dafs die Atome, welche die Moleküle der zusammengesetzten Körper bilden, in einem gewissen Bewegungszustand gegen einander sich befinden. Die Moleküle einer Substanz können ihre sie bildenden Atome fortwährend unter einander austauschen, und so erklärt sich WILLIAMSON, wie bei dem Zusammentreffen verschiedenartiger Moleküle eine doppelte Umsetzung sich vollziehen kann. So führt er die Ursache selbst eines jeden chemischen Gleichgewichtes, und also auch desjenigen, welches sich

¹ *Lieb. Ann.* (1851) 72, 37.

in einer wässerigen Lösung vollziehen kann, und des BERTHOLLET-
schen Gesetzes auf diese hypothetischen Bewegungsvorgänge der
konstitutiven Teile der Moleküle zurück.

Von diesem Standpunkt aus kann es uns keineswegs überraschen,
wenn wir sehen, wie zwei zusammengesetzte trockene Körper sowohl
im festen Zustande, wie im flüssigen und a fortiori in gasförmigem
Zustande mit einander reagieren können. Von diesem Standpunkte
aus sind die im Lösungszustande eintretenden Reaktionen nur ein
besonderer Fall, allerdings der verwickeltste, denn während gewisse
Lösungsmittel die Reaktion durch ihre dissoziierende Wirkung er-
leichtern, scheinen andere im Gegenteil durch eine entgegengesetzte
(assoziierende) Wirkung die Reaktion vollkommen aufzuheben.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 5. Dexember 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Halogenverbindungen des Cäsiums, von N. BEKETOFF. (*Bull. Acad. Pétersbourg* [1894], Nouv. Série 4, 197—199.)

Der Verf. liefert thermochemische Daten über die Halogensalze des Cäsiums, namentlich charakterisiert er das Cäsiumjodid. Für die Reaktion $\text{Cs} + \text{J} + \text{aq} = \text{CsJ}$ gelöst, findet er $= +78400$ Kal. Um die Bildungswärme des festen Cäsiumjodids zu ermitteln, wurde das Salz in wasserfreiem Zustand durch Doppelumsetzung des Cäsiumsulfats mit Baryumjodid gewonnen; in trockenem Zustand ist es nicht hygroskopisch, beim Schmelzen wird es braun, um beim Erstarren wieder die weisse Farbe anzunehmen; der Sauerstoff der Luft hat selbst beim Erhitzen keinen Einfluss auf das Salz. Die Lösungswärme des Jodids wurde $= -8164$ Kal. gefunden: 29.72 g des trockenen gepulverten CsJ wurden in 412 g Wasser gelöst, entsprechend 1 Mol. CsJ auf 200 Mol. H_2O , wobei eine Temperaturerniedrigung von 2.214° resultierte (zwischen 13 und 16°); fügt man diese Lösungswärme zu der obigen Bildungswärme des gelösten Jodids, so erhält man für die Bildungswärme des festen CsJ $= +86564$, eine Zahl, welche viel grösser ist, als die von THOMSEN für KJ $= +80130$ ermittelte. Zur Kontrolle der Lösungswärme des CsJ hat der Verf. auch die Lösungswärme des KJ bestimmt; dieselbe ergab sich $= -5080$, während THOMSEN $= -5100$ fand. Das Cäsiumjodid besitzt die folgende Löslichkeit: 100 Teile Wasser enthalten bei 0° : 44 Teile CsJ, bei 14.5° : 66.3 Teile und bei 61° : 150 Teile Cäsiumjodid. Das spez. Gewicht des Cäsiumjodids bei 15° , bezogen auf Wasser von 15° , wurde gefunden $= 4.5227$, daraus ergibt sich für das Molekularvolumen ($M=260$) $= 57.5$; andererseits ist das theoretische Molekularvolumen $= 96.3$, wenn die Dichte des Cäsiums $= 1.88$ gesetzt wird. Daraus ergibt sich eine Kontraktion von 40.3% , dieselbe ist viel grösser als für KJ und steht im besten Einklang mit den theoretischen Anschauungen des Verf. über den Einfluss der Beziehungen der Atomgewichte zu der Energie der chemischen Verbindung, je mehr Wärme bei der Bildung frei wird, um so grösser ist die Kontraktion in den Volumina. — Die Lösungswärme des Cäsiumbromids wurde $= -6300$ gefunden; da die Bildungswärme des CsBr in Lösung $= 93500$ K. ist, so resultiert für die Bildungswärme des festen Cäsiumbromids $= 99800$ K.; auch diese Zahlen sind grösser als die für Bromkalium von THOMSEN ermittelten. Walden.

Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Metallen mit Anwendung auf Kupfer, Silber, Gold und Platin, von JAMES H. GRAY. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 199—203.)

Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente, von FRANZ STREINTZ. (*Wied. Ann.* 53, 698—706.)

Über die Bestimmung der absoluten Temperatur, von LUDWIG BOLTZMANN. (*Wied. Ann.* 53, 948—954.)

Die Lösungstension als Hilfsmittel für die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, von J. VERSCHAFFELT. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 437—456.)

Über die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Änderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunktänderungen, und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösung dissoziierten Körpern, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 457—497.)

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers, von MEJER WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 358—364.)

Während bei wässerigen Lösungen, welche eine Depression von 0.02° aufweisen, das Eis fast immer in feinen Nadeln durch die ganze Flüssigkeit sich ausscheidet, setzt sich bei reinem Wasser und bei sehr verdünnten Lösungen das Eis an die Quecksilberkugel des Thermometers als Kapsel an, noch bevor die Flüssigkeit die Gefriertemperatur annimmt. Dies läßt sich auf folgende Weise vermeiden. Nachdem der Becher mit der zu untersuchenden Lösung (von -1°) in das Zinkgefäß, welches als Luftkammer dient, gesetzt ist, setzt man den Kork mit den Thermometern in den Zinkdeckel des Gefäßes auf, liest auf dem kleinen Thermometer die Temperatur der überkühlten Flüssigkeit ab; man nimmt nun die Thermometer ab, setzt sie in das Nebenzinkgefäß mit destilliertem Wasser von 0° , und während das große Thermometer sich erwärmt, wirft man in die auf -1° überkühlte Lösung rasch ein Eissplitterchen ein, reibt mit dem Porzellanrührer an die Wand des Bechers und bewirkt so ein rasches Ausfrieren der Flüssigkeit; man läßt das Eis durch Rühren des Wassers nun größtenteils ausfrieren, in dieser Zeit ist der Quecksilberfaden am großen Thermometer um 0.2° unter 0° , man setzt wieder rasch die Thermometer in das teilweise ausgefrorene Wasser, liest dann ca. 0.15° oder 0.1° Überkühlung auf dem großen Thermometer ab, dann klopft man wie gewöhnlich und bringt allmählich den Quecksilberfaden auf die Höhe des Maximums. Bei der Anstellung einer Reihe von Versuchen mit einer gut ausgebildeten Kapsel (bei 0.8° bis -1° Überkühlung) und ohne Kapsel ergab sich, daß die richtige Gefriertemperatur des Wassers (ohne Kapsel) um 0.0015° bis 0.0017° höher liegt, als die Gefriertemperatur des Wassers bei Entstehung einer Kapsel.

Hofmann.

Methode zur Bestimmung der Gefrierpunkte von sehr verdünnten Lösungen, von PERCY BENEDIKT LEWIS †, mitgeteilt von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 365—385.)

Der experimentelle Beweis der VANT HOFFschen Konstante, des ARRHENIUSschen Satzes, des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes in sehr verdünnten Lösungen, von MEJER WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 337—357.)

Über die Zähigkeit des Wassers nach den Bestimmungen von J. B. HANNAY mit seinem Mikrorheometer, von ROBERT E. BARNETT. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 259—261.)

Die molekulare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht assoziierender Flüssigkeiten, von WILLIAM RAMSAY und EMILY ASTON. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 182—191.)

Die molekulare Oberflächenenergie der Ester, sowie ihre Änderung mit der chemischen Konstitution, von W. RAMSAY und EMILY ASTON. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 162—170.)

Die Komplexität und Dissoziation von Flüssigkeitsmolekülen, von W. RAMSAY. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 171—182.)

Über die Geschwindigkeiten der Ionen und die relative Ionisationskraft von Lösungsmitteln, von W. C. DAMPIER WHETHAM. (*Phil. Mag.* [5], 38, 392—396.)

Eine neue Reaktion zur Veranschaulichung der Dissoziationerscheinung von ALEXANDER GUNN. (*Chem. News* 70, 223—224.)

Löst man etwa 0.2 g ZnSO_4 in 5 ccm H_2O , setzt bis zur völligen Lösung Ammoniak (0.88 spez. Gew.) mit zwei Tropfen Überschuß hinzu und fügt dann 10—12 Tropfen einer 10%igen Natriumphosphatlösung und 5 ccm H_2O hinzu, so läßt die erhaltene klare Lösung beim Erwärmen einen Niederschlag fallen, welcher sich beim Erkalten wieder löst. Diese Erscheinung beruht auf Dissoziation in der Wärme und nicht auf Ammoniakverlust. *Morah.*

Über das „Elektron“ oder das Atom der Elektrizität, von G. JOHNSTONE STONEY. (*Phil. Mag.* [5] 38, 418—420.)

Über die Energie des AMPÈRESchen Moleküls, von A. P. CHATTOCK und F. B. FAWCETT. (*Phil. Mag.* [5] 38, 473—482.)

Das Chemometer, von W. OSTWALD. Vortrag, gehalten in der vereinigten Sitzung der Abteilungen für Physik und Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Nürnberg am 13. Sept. 1893. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 399—408.)

Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft, von W. OSTWALD. Vortrag, gehalten vor der 2. Jahresversammlung des Verbandes der Elektrotechniker Deutschlands am 8. Juni 1894 in Leipzig. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 409—421.)

Die elektrische Kraft von Gemengen von Stickstoff und Wasserstoff, von P. G. FAWCETT. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 233—271.)

Über die Elektrisierung von Luft, von Lord KELVIN und MAGNUS MACLEAN (*Proc. Roy. Soc.* 56, 84—94.)

Über Bildung von Ozon unter dem Einflusse von elektrischen Oscillationen, von E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT. (*Wied. Ann.* 53, 924—927.)

Bei der Bildung von Ozon sind regelmäßige elektrische Schwingungen von bestimmter Periode wirksamer als unregelmäßige, wie sie sich ausbilden nach den bekannten Methoden von W. v. SIEMENS, BERTHELOT, SHENSTONE.

Hofmann.

Über einige Zellenkombinationen mit einem geschmolzenen Elektrolyten und einem gasförmigen Depolarisator, von J. W. SWAN. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 56—64.)

Die Magnesium-Voltazelle, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 70, 179.)

WARREN empfiehlt ein Element ähnlich dem DANIELLSchen, bestehend aus Magnesium in Ammoniumchlorid und Kupfer in stark salzsaurem Kupferchlorid. *Morah.*

**Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften reiner Substanzen;
No. 1: Die elektrischen Eigenschaften von reinem Schwefel,** von
RICHARD THRELFALL, JOSEPH HENRY DRAPIER BREARLEY und J. B. ALLEN.
(*Proc. Roy. Soc.* 56, 32—40.)

Krystallinischer Schwefel erträgt über 33000 Volts pro cm. Seine Leitfähigkeit wächst langsam mit der Temperatur bis zum Schmelzpunkt, bei welchem eine sehr bedeutende Steigerung eintritt. *Moraht.*

Messungen des absoluten spezifischen Widerstandes von reinem elektrolytischen Kupfer, von J. W. SWAN und J. RHODIN. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 64—81.)

Studien über die kathodische Polarisation, I, von JAN ROSZKOWSKI: I. Verlauf und Gröfse der galvanischen Polarisation bei festen Kathoden. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 267—304.)

Studien über die kathodische Polarisation, II, von JAN ROSZKOWSKI: II. Verlauf und Gröfse der galvanischen Polarisation bei flüssigen Kathoden. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 305—322.)

Über dielektrische Körper, von ROLLO APPELYARD. (*Phil. Mag.* [5] 38, 396—409.)

Über den Einfluß magnetischer Felder auf die elektrische Leitfähigkeit des Wismuths, von JAMES B. HENDERSON. (*Phil. Mag.* [5] 38, 488—498.)

Über die Messung der magnetischen Eigenschaften des Eisens, von THOMAS GRAY. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 49—51.)

Ausbreitung der Magnetisierung von Eisen infolge des elektrischen Stroms im Eisen, von J. HOPKINSON und E. WILSON. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 108.)

Über den Einfluß mechanischer Kraft und von Magnetisierung auf die physikalischen Eigenschaften von Eisen-Nickel-Legierungen und Manganstahl, von HERBERT TOMLINSON. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 103—107.)

Zur Kenntnis des Ablaufes der Lichtemission, von G. JAUMANN. (*Wied. Ann.* 53, 832—840.)

Untersuchung der spektralen Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen, von ELSE KÜTTGEN. (*Wied. Ann.* 53, 793—811.)

Über das Verhalten der Phosphoreszenzerscheinungen bei sehr tiefen Temperaturen, von RAOUL PICTET und MICHAEL ALTSCHUL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 386—388.)

Die Sulfide von Calcium, Strontium und Baryum hören auf zu phosphoreszieren, wenn sie auf -65° abgekühlt werden. Bevor der Lichtschein, der je nach dem Metallsulfid blau, grün oder orange sein kann, gänzlich verschwindet, nimmt er eine fahle gelbliche Farbe an. Nimmt man die Substanz aus dem Kältebad heraus, so kehrt mit steigender Temperatur die Phosphoreszenz wieder, ohne dafs erneute Belichtung erforderlich wäre. *Hofmann.*

Über einige Erscheinungen in Vakuumröhren, von DAVID SALOMONS. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 229—250.)

Über die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen, von THOS. EWAN. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 286—287.)

Während Lösungen von Kupfer-Sulfat-, -Chlorid-, -Bromid und -Nitrat, enthaltend 0.003—0.004 g Mol. im Liter, gleiches Absorptionsvermögen be-

saffen, absorbiert Kupferacetatlösung von gleicher Stärke mehr Licht. Der Unterschied sinkt mit der Verdünnung und steigt auf Zusatz von Essigsäure; er ist eine Folge unvollkommener elektrolytischer Dissoziation. Verdünnte Lösungen des Kalium- und Ammoniumsalzes von α -Dinitrophenol (1:2.4) besitzen gleiches Absorptionsspektrum. Verdünnte Eisenchloridlösungen dissoziieren nach der Gleichung: $\text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl}$; die gebildete Hydroxydmenge stimmte nicht mit dem Gesetz von GULDBERG und WAAGE, besser mit dem von ARRHENIUS unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation überein. Durch Dialyse dargestellte Eisenhydroxydlösungen besitzen ein anderes Absorptionsspektrum, vermutlich eine Folge verschiedener Molekularkomplexe. Schwach salzsaure Lösungen absorbieren nur wenig Licht und enthalten kein kolloidales Hydroxyd. *Moraht.*

Bestimmung der Brechungsexponenten von Schwefel und Phosphorlösungen im Schwefelkohlenstoff nach der Prismenmethode mit Fernrohr und Skala, von V. BERGHOFF. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 422—436.)

Über eine neue Methode zur Aufzeichnung von Metallspektren, von HENRY CREW und ROBERT TATNALL. (*Phil. Mag.* [5] 38, 379—386.)

Spektroskope mit festen Armen, von FRANK L. O. WADSWORTH. (*Phil. Mag.* [5] 38, 337—351.)

Ein neues Spektralphotometer, von ARTHUR KÖNIG. (*Wied. Ann.* 53, 785—792.)

Über die optische Drehung der Ionen, von P. WALDEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 196—208.)

Verf. zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss: Die optische Drehung von Elektrolyten ist abhängig von der Anzahl der aktiven Ionen; für wässrige Lösungen und bei möglichst vollständiger Dissoziation gelten noch folgende Sätze: In äquimolekularen Lösungen ist die optische Drehung verschiedener Salze mit gleichem aktiven Säureion untereinander gleich, sowie identisch mit der der freien Säure. Die molekulare Drehung von binären Elektrolyten mit zwei aktiven Ionen ist gleich der algebraischen Summe der Molekularrotationen des Anions und Kations. *Hofmann.*

Über Lichterscheinungen während der Krystallisation, von ERNST BANDROWSKI. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 323—326.)

Zur Erklärung dieser, bisher nur selten beobachteten Erscheinung nimmt der Verf. an, daß die der Krystallisation vorhergehende Vereinigung elektrisch entgegengesetzter Ionen zu den elektrisch neutralen Molekülen des festen Körpers unter Aufleuchten erfolge. Daß viele vorzügliche Elektrolyte, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Kaliumnitrat etc. nicht leuchten, wenn sie durch Abdampfen der wässrigen Lösungen zur Krystallisation gebracht werden, erklärt sich in der Weise, daß unter diesen Bedingungen die Vereinigung der Ionen zu langsam und zerstreut sei. Durch Zusatz von Alkohol oder Salzsäure läßt sich diese Vereinigung in wenigen Sekunden erzwingen und wirklich beobachtet man in diesen Fällen eine intensive Lichtentwicklung. Man füllt z. B. einen Glaseylinder zur Hälfte mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Kochsalzlösung, giebt dann die gleiche Menge Salzsäure spez. Gew. 1.12 zu und schüttelt. In einem Augenblick nimmt man ein Leuchten des ganzen Cylinders wahr und inmitten treten Lichtbündel, ja momentan sogar stark

blitzende, den elektrischen ähnliche Funken auf. Verwendet man statt Salzsäure Alkohol, so kommt im ganzen Cylinder ein bläuliches Licht zum Vorschein und erhält sich in seinem Maximum sogar einige Minuten lang. Chlorkalium giebt ganz ähnliche Effekte wie Chlornatrium, Bromkalium aber nur schwache, vorübergehend aufleuchtende Nebel. *Hofmann.*

Das atomare und molekulare Lösungsvolumen, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3173—3178.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 8, 12.

Atomvolumina, von C. T. BLANSHARD. (*Chem. News* 70, 271—272.)

Neuberechnung der Atomvolumina der Elemente unter Benutzung der neuesten Atomgewichts-, bezw. spez. Gew.-Bestimmungen. *Moraht.*

Anorganische Chemie.

Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3179—3181.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 8, 77.

Die Stellung des Magnesiums im genetischen System der Elemente, von C. T. BLANSHARD. (*Chem. News* 70, 235.)

Während eine Vergleichung der Atomvolumina das Magnesium zur Gruppe Ca, Sr, Ba gehören läßt, paßt es nach seiner Atomwärme nur zur Gruppe Zn, Cd, Hg zwischen Be und Zn. *Moraht.*

Konzentration und Destillation von Wasserstoffsuperoxyd, von RICHARD WOLFFENSTEIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3307—3312.)

Ist die gewöhnliche, käufliche, 3% ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd frei von allen alkalisch reagierenden Verbindungen, von jeder Spur der Schwermetallverbindungen und von festen Körpern jeder Art, so läßt sie sich bis ca. 45% ohne irgendwie erheblichen Verlust konzentrieren, dann aber nimmt die Flüchtigkeit des Wasserstoffsuperoxyds mit steigender Konzentration rasch zu, bis bei 68 mm Druck und 84—85° C. fast völlig wasserfreies reines H_2O_2 (99.1%) überdestilliert. Es reagiert sauer, in verdünnter Lösung neutral. *Moraht.*

Der freie Sauerstoff der Atmosphäre, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 70, 223.)

Pflanzenphysiologische Betrachtungen, vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 105 R.

Die Zusammensetzung von Atmosphären, welche Flammen auslöschen, von FRANK CLOWES. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 2—6.)

In Gemengen von Luft und Kohlensäure erlöschen Flammen leichter, als in Mischungen von Luft und Stickstoff. *Moraht.*

Der Entstehungszustand, von JOSHUA C. GREGORY. (*Chem. News* 70, 188—189.)

Verf. hält im Gegensatz zu ANDREWS (*Diese Zeitschr.* 8, 135 R.) die Annahme eines besonderen status nascendi zur Erklärung mancher Reaktionen für unerläßlich. *Moraht.*

Über die Einwirkung von Wasserstoff auf wasserfreies Cäsiumoxyd, von N. BEKETOFF. (*Bull. Acad. Pétersbourg, Nouv. Série* 4, 247—249.)

Durch frühere Untersuchungen über die Eigenschaften der wasserfreien Oxyde der Alkalimetalle ist der Verf. zur Entdeckung der Reduktionsfähigkeit dieser Oxyde durch freien Wasserstoff geführt worden, indem die eine Hälfte des in dem Molekül befindlichen Metalls in Freiheit gesetzt wurde, während die andere Hälfte das Monohydrat lieferte: $2R_2O + H_2 = 2ROH + R_2$. Diese Reaktion mußte nach des Verfs. Ansichten von den Atomgewichten der betreffenden Elemente beeinflusst werden, und zwar sollte sie sich um so leichter vollziehen, je größer diese Atomgewichte sind. Andererseits standen die thermochemischen Daten über die Bildung dieser Oxyde, im wasserfreien und hydratischen Zustand, im besten Einklang mit dieser Ansicht und stützten dasselbe Prinzip, da die Oxydationswärme mit der Erhöhung des Atomgewichtes fiel, während die Hydratisierungswärme dabei zunahm. Der Versuch hat diese Ansicht durchaus bestätigt: von allen Alkalioxyden widersteht nur das Lithiumoxyd der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs, für dasselbe müßte diese Wirkung ein endothermisches Phänomen sein, während für die anderen Alkalioxyde dieselbe mehr oder weniger exothermisch ist, indem die bei der Reduktion entwickelte Wärme mit dem Atomgewicht steigt. Da diese Wirkung des Wasserstoffs vom Verf. schon an den Oxyden des Na, K und Rb studiert worden war und ergeben hatte, daß sie bei um so niedrigeren Temperaturen sich vollzog, je höher man in der Reihe fortschritt, so unterzog der Verf. nunmehr auch das letzte Glied dieser Serie, das Cäsiumoxyd, der gleichen Untersuchung. Die Versuchsanstellung war nach mehreren Vorversuchen dieselbe, wie bei den anderen Oxyden. Das angewandte Cäsiumoxyd Cs_2O war nach Möglichkeit gereinigt worden, d. h. frei von anderen Oxydationsstufen des Metalls (Suboxyd und Peroxyd), sowie möglichst frei von Silberoxyd —, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, hinterließ es nur eine minimale Menge metallisches Silber und gab mit Salzsäure eine kaum wahrnehmbare Opaleszenz. Die Reaktion verlief thatsächlich gemäß der Gleichung: $2Cs_2O + H_2 = 2CsOH + Cs_2$, bei derselben müssen ca. +16 000 Kal. (oder +8000 auf ein Molekül) sich entwickeln und diese Wechselwirkung vollzieht sich von selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Der Versuch bestätigt daher des Verfs. Prinzip vom Zusammenhang zwischen der chemischen Energie mit den Äquivalentgewichten der in Reaktion tretenden Körper.

Walden.

Bestimmung der Dichtigkeit der geschmolzenen Magnesia, von H. MOISSAN.

(*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1020—1021.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 424.

Studie über krystallisiertes Baryum und Strontiumacetylen, von H. MOISSAN.

(*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1007—1010.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 424.

Darstellung eines krystallisierten Aluminiumcarbides, von H. MOISSAN.

(*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1010—1014.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 186.

Richtigstellung des Atomgewichts vom Kohlenstoff, von J. ALFRED WANKLYN.

(*Chem. News* 70, 247.)

WANKLYN sucht seine Ansicht, C sei = 6 und nicht = 12 (vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 101 R., 8, 137 R.) des weiteren zu bekräftigen.

Morah.

Notiz über eine neue Klasse von Verbindungen inaktiver Kohlenwasserstoffe, von J. ALFRED WANKLYN und W. J. COOPER. (*Chem. News* 70, 211—212.)

Untersuchung des Verhaltens der Kohlenwasserstofffraktionen, welche WANKLYN zu der Annahme $C = 6$ führten (*Diese Zeitschr.* 7, 101 R.), gegen Essigsäure. Moraht.

Über die Verflüchtigung des Kohlenstoffs, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 119, 776—781.)

Bei seinen zahlreichen Arbeiten über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs (vergl. *Diese Zeitschr.* 3—7, R.) hatte Verf. beobachtet, daß der Kohlenstoff bei der Temperatur seines elektrischen Ofens in großen Mengen sich verflüchtigt. Eine Reihe von Versuchen zur Entscheidung der Frage, ob der Kohlenstoff bei diesem Übergang von dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand erst sich verflüssigt, führen nun zu dem Ergebnis, daß bei gewöhnlichem Drucke ein direkter Übergang des festen Körpers in das Gas stattfindet. Bei der Kondensation des Gases bildet sich stets Graphit, und demgemäß waren verschiedene aus Kohlenstoff gefertigte Gefäße und verschiedene Kohlenstoffarten, wie Zuckerkohle, Holzkohle, ohne die geringste Veränderung ihrer äußeren Form durch Zusammensintern zu zeigen, in Graphit verwandelt. Voraussetzung ist dabei, daß der angewendete Kohlenstoff vollständig rein ist, da die geringste Beimengung von Metallen die Bildung von Carbiden und dadurch Schmelzerscheinungen hervorrufen kann. Ebenso verhält sich der Kohlenstoff im Vakuum, wie durch Versuche mit einer Glühlampe nachgewiesen wurde. Dies schließt nun aber nicht aus, daß unter starkem Druck thatsächlich ein flüssiger Aggregatzustand des Kohlenstoffs besteht. Dafür spricht vielmehr die Form der Diamanten, die sich offenbar aus einer flüssigen Masse ausgeschieden haben müssen. Rosenheim.

Darstellung eines neuen krystallisierten Calciumcarbides im elektrischen Ofen; Eigenschaften des neuen Körpers, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1002—1007.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 424.

Die Einwirkung des elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisiertes Silicium, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 993—995.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 400.

Darstellung und Eigenschaften des Borcarbides, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 998—1002.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 425.

Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliciumcarbides, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 995—998.)

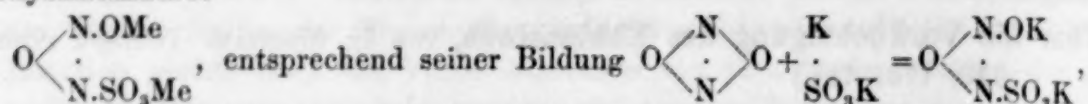
Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 400.

Die Nichtexistenz von gasförmigem Stickstofftrioxyd, von W. RAMSAY. (*Chem. News* 70, 187.)

RAMSAY bespricht einige Punkte der Arbeit von LUNGE (*Diese Zeitschr.* 7, 209) und konstatiert die Übereinstimmung der Ansichten von ihm und seinem früheren Gegner. Moraht.

Über die Salze der stickoxydschwefligen Säure, von A. HANTZSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3264—3273.)

Das Kaliumsalz der stickoxydschwefligen Säure entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumsulfid in alkalischer Lösung: $K_2SO_3 + 2NO = K_2SN_2O_5$; es ist nach HANTZSCH das Salz der Stickoxydul-Oxysulfonsäure oder Azoxy-Oxysulfonsäure:



mit welcher Auffassung alle seine Reaktionen übereinstimmen. Ein von PELOUZE beschriebenes isomeres Salz, welches mit Chlorbaryum ein wasserunlösliches, aber in Säuren anfangs klar lösliches Baryumsalz lieferte, und dessen Existenz von RASCHIG bestätigt ward, wurde in keinem Falle erhalten, sondern stets die von RASCHIG aufgefundene Modifikation. Dieselbe bildet wasserhelle, trocken beständige, an feuchter Luft zersetzliche Nadeln, deren wässrige, langsam in Stickoxydul und Sulfat zerfallende Lösung neutral reagiert. Chlorbaryum erzeugt zuerst keine Fällung, beim Ansäuern fällt sofort Baryumsulfat aus. Beim raschen Erwärmen des Salzes zerfällt es zu rund 20% in NO und Sulfid, zu 80% in N_2O und Sulfat. Die konzentrierte, gekühlte, etwas NH_3 -haltige Lösung erzeugt mit Chlorbaryum eine anfangs flockige, später sandige, in viel Wasser anfangs klar lösliche Fällung von $KbaSN_2O_5$; auch Zn- und Pb-Salze geben weißse Fällungen, während $HgNO_3$ und $CuSO_4$ zersetzen. Das Silber-Kaliumsalz $KAgSN_2O_5$, welches durch Zusatz der berechneten Menge $AgNO_3$ zur gekühlten Lösung als weißer Niederschlag entsteht, ist in viel Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Sulfatbildung, wie das Kaliumsalz. Doch gelingt bei Ausschluss von Wasser auch die Zersetzung in Stickoxyd und Sulfid quantitativ; beim Erwärmen auf 85° oder beim Berühren des trockenen Salzes mit einem warmen Glasstab zersetzt es sich quantitativ nach der Gleichung: $KAgSN_2O_5 = KAgSO_3 + 2NO$. Die Beständigkeit des rückständigen Silberkaliumsulfids gegen Wärme im Gegensatz zum Silbersulfid erklärt sich durch die Annahme, daß man es mit einem Salze der Silbersulfonsäure ($AgSO_3$)Me zu thun habe. Moraht.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxalsäure und Ameisensäure, von CH. MOUREU. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1066—1067.)

Thionylchlorid wirkt auf die beiden Säuren wie konzentrierte Schwefelsäure wasserentziehend. Es entstehen demnach die Zersetzungsprodukte Kohlen- säure und Kohlenoxyd bzw. Kohlenoxyd. Rosenheim.

Über eine neue Reihe von Schwefelphosphorverbindungen, die Thiohypophosphate, von C. FRIEDEL. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1057—1065.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 362.

Einige neue Beiträge zur Kenntnis metallischer Reduktionsmittel, von H. F. KELLER. (*Journ. Frankl. Inst.* 138, 306—317.)

Zusammenfassung der Resultate der neueren Arbeiten auf diesem Gebiete im Sinne des periodischen Systems. Moraht.

Über die Einwirkung reduzierender Mittel auf Metalleyanide und einige Metallsalze mit organischen Basen, von FRITZ REITZENSTEIN. (Lieb. Ann. 282, 267—280.)

Kaliumnickelcyanid sowie festes Nickelcyanür geben mit alkalischer Hydroxylaminlösung beim Erwärmen eine tiefrote Färbung, die beim Schütteln mit Luft nicht verschwindet, also dem Luftsauerstoff gegenüber beständiger ist als die von T. MOORE (*Chem. News* 68, 265) untersuchte, durch Einwirkung von Zink erhaltene rote Lösung. Überschüssiges Cyankali macht die rote Farbe verschwinden. Manganocyankaliumlösung giebt mit Hydroxylamin und Natronlauge eine Rotfärbung von derselben Nüance wie beim Nickel. Doch ist diese gegen Cyankalium beständig. Mit Pyridin läßt sich die rote Nickelverbindung der wässerigen Lösung entziehen.

Wasserhaltiges festes Kobaltchlorür giebt mit Pyridin, auch wenn dieses im Überschufs vorhanden ist, nur die aus absolutem Alkohol in blauvioletten Nadeln krystallisierende Verbindung $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Schmelzpunkt 192° . Die analog dargestellte Chinolinverbindung ist kornblumenblau, beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt bei $192\text{--}200^\circ$. Zusammensetzung: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Über 145° entwässertes Kobaltchlorür vereinigt sich mit Pyridin (man verwendet etwas mehr als 6 Molekül) unter Erwärmung. Beim Aufkochen tritt vollständige Lösung ein unter tief indigblauer Färbung. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallen, die aus Pyridin umkrystallisiert pfirsichblütrot gefärbt sind. Das Chlor ist in der Kälte vollständig fällbar. Zusammensetzung: $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Beim Erhitzen bis 192° scheinen 2 Molekül Pyridin zu entweichen. Mit überschüssigem Chinolin giebt bei 140° entwässertes Kobaltchlorür nach dem Erhitzen bis zur Lösung einen blauen und einen roten krystallinischen Körper. Ersterer bleibt beim Auskochen mit einer Mischung von Chinolin und absolutem Alkohol zurück und hat die Zusammensetzung: $2\text{CoCl}_2 \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})\text{H}_2\text{O}$, Schmelzpunkt 178° . Der chinolin-alkoholische Auszug scheidet den roten Körper aus, der nach dem Waschen mit absolutem Alkohol, dann mit Wasser der Formel $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ entspricht.

Mit Nickelchlorür (wasserhaltig) wurde unter Verwendung von 4 Molekülen Pyridin die Verbindung $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ aus absolutem Alkohol in gelblich-weißen, verfilzten Nadeln erhalten.

Hofmann.

Über die Reaktion von Kupfersalzen gegen Bromwasserstoffsäure, von G. DENIGÈS. (Bull. Soc. Chim. [3] [1894] 12, 1024—1027.)

Anläßlich der Arbeiten von P. SABATIER über diesen Gegenstand (vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 107, 187 R.) bringt Verf. eine frühere Veröffentlichung von sich (*Compt. rend.* 108, 568) in Erinnerung.

Rosenheim.

Untersuchungen über das Quecksilberoxydnitrat, von R. VARET (Compt. rend. 119, 797—799.)

Verf. bestimmt die thermochemischen Konstanten des Quecksilberoxydnitrates und kommt zu denselben Schlüssen wie beim Sulfat. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 435.)

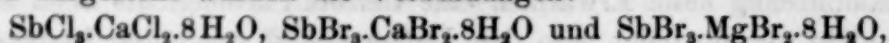
Rosenheim.

Untersuchungen über pikrinsaures Quecksilberoxyd, von R. VARET. (Bull. Soc. Chim. [3] [1894] 12, 1070—1072.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 435.

Doppelhalogensalze von Antimon, Calcium und Magnesium mit Hinweis auf die bemerkenswerte Dissoziation dieser Verbindungen, von FRANCIS GANO BENEDICT. (*Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* 30, 9—16.) Nach eingesandtem Sonderabdruck.

Neu dargestellt wurden die Verbindungen:



Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator vollkommen dissoziieren. Moraht.

Neuere Untersuchungen über das Chrom, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1014—1020.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 362.

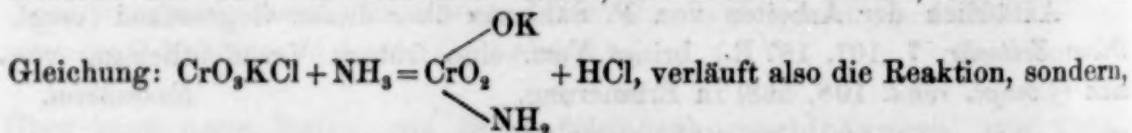
Einige Beobachtungen über die Amidochromate, von M. G. WYROUBOFF. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 12, 845—853.)

Verf. hat früher nachgewiesen (*Bull. Soc. Chim.* 35, 162), daß DARMSTÄDTERS nitrochromsaures Kalium nichts anderes als Kaliumtetrachromat ist und teilt jetzt mit, daß er gleichfalls längst die allerdings nicht veröffentlichte Beobachtung gemacht habe, daß HEINTZES Kaliumamidochromat (*Journ. pr. Chem.* [2] 4, 58, 211) fast reines Kaliumbichromat sei.

Erhitzt man nämlich die nach HEINTZE aus wasserfreiem Kaliumchlorochromat und Ammoniak bei Gegenwart von Äther dargestellte Verbindung auf 400°, so schmilzt sie und zeigt beim Abkühlen das charakteristische Verhalten des Kaliumbichromats. Dabei tritt nur ein Gewichtsverlust von 1% ein. Dieser ist nun nach WYROUBOFF dadurch bedingt, daß das angebliche Amidochromat Kaliumbichromat ist, welches durch ein chromsaures Chromoxyd verunreinigt ist.

HEINTZE hatte nämlich schon bemerkt, daß beim Lösen des ursprünglichen Reaktionsproduktes in Wasser ein braunes Pulver zurückbleibt. Dieses ist nach WYROUBOFF in Alkalibichromaten ziemlich löslich und giebt dem Salz das eigenartige Aussehen, welches nach dem Lösen und Abfiltrieren des Produktes und wiederholter Krystallisation nicht mehr zu beobachten ist. Die Zusammensetzung dieses (2.1 bzw. 2.5% betragenden) Körpers ist nicht, wie das HEINTZE annahm, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_3$, sondern — lufttrocken — $3\text{CrO}_3 \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 23\text{H}_2\text{O}$ — bei 100° erhitzt — $3\text{CrO}_3 \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$. Er geht beim Erhitzen an der Luft in Cr_2O_3 über, verliert aber mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ geschmolzen nur das Wasser und verursacht so den erwähnten Gewichtsverlust.

Er verdankt seine Entstehung einer reduzierenden Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorochromat. Nicht, wie HEINTZE meinte, im Sinne der



ungleich komplizierter, wird hierbei Ammonium-Kaliumbichromat oder Kalium- und Ammoniumchlorid neben dem chromsauren Chromoxyd, welches vielleicht $2\text{CrO}_3 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ist, gebildet.

Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen war es für WYROUBOFF überraschend, daß es LÖWENTHAL (vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 355) gelungen war, die Amidochromate des Ammoniums, Kaliums und Lithiums zu erhalten. Eine Prüfung der von LÖWENTHAL mitgeteilten krystallographischen Daten zeigt nun, daß das Ammoniumamidochromat Ammoniumdichromat, das nicht analysierte

Kaliumsalz gleichfalls diese Verbindung und die Lithiumverbindung Kaliumdichromat gewesen sein muß. Der letzte am schwersten verständliche Irrtum erklärt sich nach WYROUBOFF dadurch, daß das von LÖWENTHAL benutzte käufliche Lithiumpräparat große Mengen Kalium enthielt. Bei der Darstellung des Chlorochromats aus dem angeblichen Lithiumchromat krystallisierte nun nicht Lithiumchlorochromat aus, sondern blieb in der Mutterlauge, während das sich zunächst ausscheidende Produkt nichts anderes war als Kaliumchlorochromat, was auch aus den mitgeteilten Krystallmessungen hervorgeht. Beim Behandeln mit Ammoniak resultierte dann natürlich aus dem oben angegebenen Grunde Kaliumbichromat. *Friedheim.*

Studium des chemischen Verhaltens von Wolfram und Molybdän, sowie ihrer Trioxyde, von CHARLES HATCH EHRENFELD. (*Inaug.-Dissert.* York, Pennsylvania. Nach eingesandtem Sonderabdruck.)

Eine Arbeit lediglich qualitativen Inhalts, deren Ergebnisse vielleicht dazu beitragen können, die Stellung jener Elemente im periodischen System deutlicher zu präzisieren. *Moravik.*

Wolframate und Molybdate der seltenen Erden, von FANNY R. M. HITCHCOCK. (*Inaug.-Diss.* Pennsylvania. 1894. Nach eingesandtem Sonderabdruck.)

Wolframate und Molybdate werden von nahezu allen seltenen Erden quantitativ gefällt, doch ist eine Trennung von Wolfram- und Molybdänsäure durch ihre Verbindungen mit den seltenen Erden nicht ausführbar. Da Molybdänsäure allein durch Uranylsalze nicht gefällt wird, bei Gegenwart von Wolframsäure aber beide fast vollständig gefällt werden, so läßt sich darauf eine Trennungsmethode kaum begründen. Die neu dargestellten Molybdate und Wolframate von Neodym und Praseodym besitzen die Formeln: $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$. Die Molybdate und Wolframate der seltenen Erden sind schwer lösliche Verbindungen; die Trennung der Säuren von den seltenen Erdoxyden bedarf noch weiterer Forschung. *Moravik.*

Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren, von G. NEUMANN. (*Monatsh. Chem.* 15, 489—494.)

Reine konzentrierte Salzsäure wurde in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz mit Chlor und Salzsäuregas gesättigt und pro 20 ccm Ausgangssäure sehr langsam unter stetem Abkühlen und Umschütteln je 1 g Mangansuperoxydhydrat eingetragen. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wurde durch ein mit Kältemischung umgebenes Asbestfilter in ein gekühltes Gefäß gesaugt und von neuem mit Chlor und Salzsäuregas gesättigt. In diese stets gekühlte Lösung wurden variierte Mengen von 10% iger Ammonchloridlösung eingetropft und nach 1—2 stündigem Stehen durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, mit chlorgesättigter kalter Salzsäure gewaschen und nach dem Abtropfen der Waschflüssigkeit noch 5 Minuten lang Luft hindurchgesogen. Die violettbraune Krystallmasse wurde sofort analysiert. Die Formel ist: $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_6$, also das Ammoniumdoppelchlorid des Mangantrichlorids (cf. PICKERING, *Chem. Soc.* [1878] Trans. 654). Übereinstimmend wurde das Kaliumsalz K_2MnCl_6 erhalten. Das freie Mangantrichlorid konnte nicht dargestellt werden.

Wurde in eine in Kältemischung stehende Lösung von 18 g Kupferchlorid in 45 ccm Wasser Chlor und Salzsäure eingeleitet, so schied sich aus der dunkelgrünbraunen Lösung nach einigen Stunden ein roter Körper aus. Nach dem Absaugen auf gekühltem Asbestfilter wurden die glänzend roten Krystall-

nadeln sofort analysiert. Es ergab sich die Formel: H_2CuCl_5 . ENGEL (*Compt. rend.* 106, 273) fand HCuCl_3 , SABATIER (*Compt. rend.* 106, 1724 und 107, 40) aber H_2CuCl_4 . Durch Sättigen einer salzsauren Kupferchlorürlösung mit Chlorwasserstoff unter 0° wurde eine perlgraue, in Nadeln krystallisierte Verbindung erhalten von der Formel HCuCl_2 .
Hofmann.

Analytische und Angewandte Chemie.

Über ein Verfahren zur Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure, von M. J. GONDOIN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 481—484.)

Man fällt bei Gegenwart von schwefliger Säure mit Kupfersulfat bei 80° und bringt das gebildete Kupferrhodanür auf ein gewogenes Filter. Nach dem Auswaschen mit warmem Wasser trocknet man bei 100° und wägt. Hofmann.

Qualitative Trennung des Chroms vom Eisen und Aluminium, von R. B. RIGGS. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [3] 48, 409—411.)

Riggs empfiehlt, die drei Hydroxyde mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd zu digerieren, das Filtrat vom Eisen nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ammoniak zu fällen und im Filtrat von der Thonerde das Chrom wie üblich nachzuweisen.
Moraht.

Bestimmung von Karbonaten und kaustischen Alkalien in Gemengen, von P. L. ASLANOGLU. (*Chem. News* 70, 166—167.)

Die Methode, den Gesamtalkaligehalt durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N. H_2SO_4 und Methylorange als Indikator zu ermitteln, dann mit Phenolphthalein zu titrieren und aus der Differenz den Gehalt an Karbonat zu berechnen, lieferte 0.2% zu wenig des letzteren und 0.55% zu viel des ersteren. ASLANOGLU empfiehlt deshalb, nach Ermittlung des Gesamtalkaligehalts mit Methylorange die Lösung in einen SCHRÖTTERSchen CO_2 -Apparat zu bringen, das Gewicht der beim Kochen ausgetriebenen CO_2 durch Differenz zu bestimmen und daraus die vorhandene Karbonatmenge zu berechnen. Diese Methode lieferte ihm sehr genaue Resultate.
Moraht.

Bestimmung von Karbonaten und kaustischen Alkalien in Gemengen, von C. A. SEYLER. (*Chem. News* 70, 187—188.)

Nach SEYLER ist die von ASLANOGLU (vergl. voriges Ref.) angefochtene Methode der doppelten Titration oben genannter Gemenge mit Methylorange und Phenolphthalein sehr brauchbar.
Moraht.

Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titrieren mit Natriumsulfid, von G. NEUMANN. (*Monatsh. Chem.* 15, 495—504.)

In einem Meßkolben wird das zu analysierende neutrale Metallsalz (Chlorid) mit einem beträchtlichen Überschufs einer verdünnten titrierten Alkalisulfidlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser angefüllt. Da die entstandenen Niederschläge bisweilen wenig dicht sind und daher schwer zu Boden sinken, wird vor dem Auffüllen mit 20%iger Chlornatriumlösung versetzt. Nach dem Filtrieren kocht man mit $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure im Überschufs den

Schwefelwasserstoff weg und titriert mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge zurück. Nitrate werden durch zweimaliges Abdampfen mit konz. Salzsäure in Chloride übergeführt. Um aus den Chloriden eventuell vorhandene überschüssige Salzsäure zu entfernen, wird dreimal mit 97%igem Alkohol abgedampft. *Hofmann.*

Bestimmung durch feuchtes Gas, von WALTER COLQUHOUN. (*Chem. News* 70, 175—176.)

Als Ergänzung einer früher (*Chem. News* 67, 123; 70, 101) vom Verf. angegebenen Methode zur Bestimmung des Harnstoffs als gasförmigen Stickstoff werden Tabellen gebracht, deren Benutzung jede Korrektur für Druck, Temperatur und Tension des Wasserdampfes erspart. *Morav.*

Über das Hamburger Leuchtgas, von M. DENNSTEDT und C. AHRENS. (*Jahrb. Hamb. Wiss. Anst.* 9, 1—33. Nach eingesandtem Sonderabdruck.)

Diese in gasanalytischer Beziehung höchst interessante Arbeit führt zu den folgenden Schlüssen: 1. Der im Leuchtgas enthaltene Schwefel wird sowohl in der leuchtenden wie in der entleuchteten Flamme vollständig oder doch fast vollständig zu freier Schwefelsäure verbrannt; auf die Bildung derselben sind die schädlichen Einwirkungen des brennenden Leuchtgases auf Pflanzen und andere organische Stoffe zurückzuführen. 2. Das bei der Verbrennung des Leuchtgases auftretende saure Ammoniumsulfat entsteht aus dem im Leuchtgas stets noch spurenweise vorhandenen Ammoniak. Das Ammoniak tritt nicht von außen aus der Luft hinzu und bildet sich auch nicht in der Flamme, weder in der leuchtenden, noch in der entleuchteten, aus dem Stickstoff der Luft oder des Gases. Absichtlich dem Leuchtgase zugesetztes Ammoniak wird sowohl in nicht leuchtender, wie in der leuchtenden Flamme grösstenteils, aber nie ganz vollständig verbrannt. 3. Es gelingt daher nicht, durch überschüssig dem Leuchtgase zugesetztes Ammoniak die Schwefelsäure vollständig in saures oder gar neutrales Ammoniumsulfat überzuführen. Zwar wird das der Verbrennung entgangene Ammoniak schon in der Flamme mit der entstandenen Schwefelsäure zusammentreten, aber alsbald im äusseren Flammenrande wieder dissoziiert werden; die getrennten Ammoniak- und Schwefelsäuremoleküle werden sich in der Luft nur unter günstigen Umständen wieder zusammenfinden, das flüchtigere Ammoniak auch leichter durch die natürliche Ventilation abgeführt werden. 4. Es erscheint trotzdem nicht ganz ausgeschlossen, daß namentlich schwefelärmeren Gasen durch Zuführung von Ammoniak ein Teil seiner Schädlichkeit durch Bildung von Ammoniumbisulfat genommen werden kann; denn die Schädlichkeit des Schwefels im Leuchtgas wächst nicht proportional seiner Menge, sondern in stärkerem Verhältnis. Bei sehr geringem Schwefelgehalt, wie er in den meisten deutschen Steinkohlengasen vorkommt, kann daher durch das in Spuren stets vorhandene und der Verbrennung entgehende Ammoniak die an sich schon unbedeutende Menge der gebildeten freien Schwefelsäure wesentlich herabgedrückt und somit die Schädlichkeit herabgemindert werden. Bei einem an Schwefel sehr reichen Leuchtgase kommen dagegen die im Gase vorhandenen Spuren von Ammoniak kaum in Betracht. *Morav.*

Ein Kondensator für Probierröhre, von C. J. BROOKS. (*Chem. News* 70, 239.)

Vergl. Figur im Original.

Ein elektrischer Ofen für den Vorlesungstisch, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 70, 235—236.)

Über ein Quecksilberthermometer mit Fernbeobachtung durch elektrische Übertragung, von M. ESCHENHAGEN. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 398—404.)

Über die Beziehung hochgradiger Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59^{III} auf das Luftthermometer zwischen 300 und 500 Grad, von ALFONS MAHLKE. (*Wied. Ann.* 53, 965—999.)

Zwei neue Kalorimeter zur Kohlenstoffbestimmung, von WALTER G. M'MILLAN. (*Stahl und Eisen* [1894] 14, 1073—1074.)

Aus den Abbildungen der Originalmitteilung verständlich. *Rosenheim.*

Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohle als Elektrizität, von F. WÜST. (*Stahl und Eisen* [1894] 14, 973—976.)

Notiz über den Wärmeverlust durch unvollständige Verbrennung, von W. A. DIXON. (*Chem. News* 70, 248.)

Während der Verlust an Kohle durch den Rauch (vergl. TATLOCK, *Diese Zeitschr.* 7, 441 R.) allerdings sehr unbedeutend ist, findet ein großer Wärmeverlust infolge des Zuges im Schornstein statt. *Moraht.*

Zur Kenntnis der artesischen Wasser in St. Petersburg, von TH. GROSSET. (*Bull. Acad. Pétersburg, Nouv. Série,* 4, 131—161.)

Der erste artesische Brunnen wurde in Petersburg 1863 in der Anstalt zur Anfertigung der Staatspapiere erbohrt und das Wasser dieses Brunnens seiner Zeit von H. STRUVE untersucht. Im Jahre 1892 wurde zu technischen Zwecken im Hofe des Petersburger Technologischen Instituts ein artesischer Brunnen gebohrt, welcher dem Verf. die äufere Veranlassung zur Ausführung seiner Studien gab, um so mehr, da seit STRUVES Arbeit keine weitere vollständige Untersuchung der Petersburger artesischen Wasser unternommen worden ist. Das erste Wasser entstieg, nachdem Schichten von Sand, blauem und hellgrauem Thon und wieder Sand passiert waren, in einer Tiefe von 100 Fufs, von der Oberfläche gerechnet, alsdann passierte man eine 292 Fufs mächtige Schicht von bläulichgrauem Thon und eine dünne Schicht von feinkörnigem Sandstein, um zum zweiten Mal in einer Tiefe von 413¹/₂ Fufs auf Wasser zu stoßen; nachdem man nun folgeweise durch grauen Thon, grauen Sandstein mit Spateisenstein (72 Fufs mächtig), grünlich- und rötlichgrauen Thon, glimmerhaltigen Sandstein- und sandsteinartigen Thon durchbohrt, gelangte man schliesslich in einer Tiefe von 553 Fufs auf weissen Quarzsandstein mit Wasser, welches in genügender Menge hervorsprudelte. Die Temperatur dieses Wassers beim Ausströmen aus dem Rohr betrug im Mittel +11.1° C., bei einer Temperatur der Aussenluft von +2.3°, (im Oktober 1892); das Wasser ist vollkommen krystallklar, geruchlos, besitzt einen stark salzigen und zugleich faden Geschmack, beim Kochen entläfst es Kohlensäure unter Abscheidung von neutralen Karbonaten; spez. Gewicht bei +18° = 1.0029. Die Reaktion des ungekochten Wassers ist ziemlich stark (Lackmus-) alkalisch und bleibt es auch bei längerem Kochen. Die Analyse ergab in 100000 g Wasser:

Gesamtrückstand nach dem Trocknen bei 180°	388.233 g
Org. Substanz: 100000 g Wasser verbrauchten im Mittel	1.66 g KMnO ₄
Gesamtkohlensäure im Mittel	11.250 g
Völlig freie Kohlensäure	1.134 g
Salpetersäure N ₂ O ₅ im Mittel	0.736 g
Salpetrigsäure	kaum nachweisbar
Ammoniak	Spuren.

In unbestimmbarer Menge: Thonerde, Blei, Mangan, Lithium, Titansäure, Phosphorsäure und vielleicht Fluor.

Der Trockenrückstand von 388.233 g zerfällt in folgende Bestandteile:

BaSO ₄	0.256 g	CaCO ₃	9.041 g
CaSO ₄	0.646 g	Fe ₂ O ₃	0.558 g
MgBr ₂	0.738 g	SiO ₂	0.700 g
CaCl ₂	23.314 g	MgCl ₂	25.986 g
KNO ₃	1.378 g	NaCl	319.000 g
KCl	2.921 g	Na ₂ CO ₃	1.864 g

386.402 g.

Eine im Mai 1893 aufs neue entnommene und analysierte Wasserprobe ergab im Gegensatz zu dem obigen Resultate Abwesenheit von Salpetersäure. —

Des weiteren giebt der Verf. noch eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannt gewordenen Analysen von artesischen Wassern in Petersburg, auf Grund derer sich ergibt, dafs diese Wasser in ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander abweichen, ohne dafs ein Zusammenhang der Zusammensetzung mit der Tiefe oder relativen Lage der Brunnen deutlich zu Tage tritt.

Walden.

Die Bedeutung von Nitriten in Trinkwässern, von P. L. ASLANOGLU. (*Chem. News* 70, 236—238.)

Aus den Berichten der Kommission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres: Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer, von KONRAD NATTERER. (*Monatsh. Chem.* 15, 530—595.)

Die Gegenwart von Vanadin im Ätznatron des Handels, von H. L. ROBINSON. (*Chem. News* 70, 199.)

100 g Ätznatron des Handels enthielten 0.0376 g V₂O₅ oder 0.0211 g Vanadin.

Moraht.

Über elektrolytische Kupfergewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, von C. A. HERING. (*Berg-Hüttenm. Zeitg.* [1894] 53, 431—433.)

Über die Härte- und Elasticitätsverhältnisse des Glases, von F. AUERBACH. (*Wied. Ann.* 53, 1000—1038.)

Verunreinigungen des Aluminiums des Handels, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1021—1024.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 186.

Untersuchungen über moderne Explosivstoffe, vorläufige Mitteilung, von WILLIAM MACNAB und E. RISTORI. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 8—19.)

Untersuchungen über Explosivstoffe, vorläufige Notiz, von A. NOBLE. (*Proc. Roy. Soc.* 56, 205—221.)

Die Einwirkung von Licht auf bleichende Farben, Comitébericht von T. E. THORPE, J. J. HUMMEL, W. H. PERKIN, W. J. RUSSELL, W. DE W. ABNEY, W. STROUD und R. MELDOLA. (*Chem. News* 70, 154—155, 169—170, 183—185.)

Die Bestimmung des Schwefels in Pyriten, von FRANK JOHNSON. (*Chem. News* 70, 212.)

Vor der Fällung mit Chlorbaryum wird das Ferrisalz zu Ferrosalz durch Kochen mit Natriumhypophosphit reduziert, wodurch zugleich die letzten Spuren von Salpetersäure zerstört werden. *Moraht.*

Zur Bestimmung von Schwefel in Eisen, von M. A. REIS. (*Stahl und Eisen* [1894] 14, 963—966.)

Praktische Vorschriften zur Ausführung der Schwefelbestimmung vermittelt Oxydation des aus Eisen entwickelten Schwefelwasserstoffs durch vorgelegtes ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. *Rosenheim.*

Untersuchungen über die Bestimmung des Phosphors in den Eisenhüttenprodukten, von P. BENAZET. (*Bull. Soc. Chim.* [3] [1894] 12, 1083—1091.)

Vergleichung der verschiedenen Behandlungsweisen des gefällten Phosphormolybdates. 1. Bestimmung auf gewogenem Filter. 2. Glühen bei 400° bis 500°. 3. Kalorimetrische Bestimmung nach Reduktion durch Zinnchlorür. 4. Titration der durch Zink reduzierten Molybdänsäure durch Permanganat. — Verf. erhält gegenüber zahlreichen entgegenstehenden Angaben bei allen diesen Methoden gute Resultate. *Rosenheim.*

Bücherschau.

Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse, von CARL FRIEDHEIM. Achte, gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. RAMMELSBERGS Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse. Berlin, CARL HABEL, 1894. 347 Seiten.

Das vorliegende Buch verfolgt in erster Linie das Ziel, dem Studierenden das Verständnis der theoretischen Grundlagen der qualitativen Analyse zu erschließen und damit sein Interesse für den Gegenstand zu erwecken. Mit Recht wird in der Vorrede hervorgehoben, daß bei der Ausbildung unserer jungen Chemiker auf die anorganische Chemie im allgemeinen und auf die mit ihr im innigsten Zusammenhang stehende analytische im besonderen, häufig, vielleicht sogar meist, zu wenig Zeit und Mühe verwendet wird. In Wahrheit beschränkt sich nicht selten die ganze Ausbildung in diesem wichtigen Zweige unserer Wissenschaft auf die ersten zwei Semester des chemischen Praktikums mit ihrem nicht immer regelmässigen Besuch des Laboratoriums, vielleicht noch ergänzt durch das „Belegen“ der Vorlesung über analytische Chemie. Rechnet man noch hinzu, daß die eigentliche Leitung der analytischen Arbeiten an vielen Orten in den Händen ganz junger Kräfte liegt, die der pädagogisch nicht leichten Aufgabe einer systematischen und logischen Behandlung des Gegenstandes in theoretischer und praktischer Hinsicht mit dem besten Willen nicht gewachsen sind, so wird es nur zu begreiflich, daß nicht wenige Chemiker am Schlusse ihres Studiums der nötigen analytischen (auch stöchio-

metrischen) Selbständigkeit und Sicherheit ermangeln, eine Lücke, die sich im späteren Leben nur zu oft fühlbar macht.

Die jetzige Art der Ausbildung der Chemiker bringt die Gefahr mit sich, daß dieselben in der praktischen Thätigkeit im Laboratorium das α und ω ihrer Aufgabe sehen und in dem Besuch der spezielleren Vorlesungen mehr nur einen Akt der Höflichkeit gegen ihre Lehrer erblicken; das häusliche Studium aber wird (was ja zum guten Teil in der körperlichen Abspannung von der Laboratoriumsarbeit begründet sein mag) meist auf ein sehr bescheidenes Maß beschränkt.

Für die analytische Chemie hat es nun bis vor nicht gar langer Zeit an einem wirklichen „Lehrbuch“ gefehlt, das bei nicht zu großem Umfang als eine Ergänzung der „Leitfaden“ und als Nachhilfe beim Durcharbeiten der Vorlesungen über analytische Chemie oder als ihr Ersatz hätte dienen können. MENSCHUTKINS „Analytische Chemie“ hat für ein weiteres Gebiet diese Richtung eingeschlagen, das vorliegende Werk FRIEDHEIMS verfolgt den gleichen Zweck für die qualitative Analyse.

Die Anordnung des Stoffes ist ja in der analytischen Chemie bis zu einem gewissen Grade gegeben, und so finden wir auch hier die analytische Systematik zu Grunde gelegt. Die häufigeren Vertreter der einzelnen Gruppen von Basen und Säuren werden in ihren analytisch wichtigen Reaktionen eingehender besprochen, daran schließt sich der analytische Gang, wobei die zwar sehr übersichtliche, aber leicht zu handwerksmäßigem Arbeiten führende tabellarische Form vermieden ist, und endlich eine kurze Übersicht der Reaktionen seltenerer Elemente.

Die betreffenden Vorgänge sind bei den einzelnen Stoffen durch Wort und Formel erläutert, und zwar im großen und ganzen zweckentsprechend und mit Geschick. Im einzelnen wären wohl einige Ausstellungen zu machen; so wird für den Anfänger, für den ja das Buch auch geschrieben ist, die volle Strukturformel der Weinsäure nach Ansicht des Ref. besser durch $C_4H_4O_6 \cdot H_2$ ersetzt, während andererseits Formeln wie $CaH_2C_2O_6$ [statt $Ca(HCO_3)_2$] und $\overset{II}{R}_3P_2O_8$ [statt $\overset{II}{R}_3(PO_4)_2$] auch für das Auge des Geübteren etwas Fremdartiges haben. Die anorganischen Strukturformeln, die ja an und für sich der Willkür ziemlich weiten Spielraum lassen, haben für den Zweck des Buches vielleicht zu viel Verwendung gefunden; Sätze wie der auf S. 47: „Das Aluminium ist ein vierwertiges Metall“ lassen sich doch kaum mehr aufrecht erhalten. Auch an einigen anderen Stellen ließen sich Fragezeichen anbringen oder die Feile anlegen, wie z. B. die Weinsäure auch als Weinsteinsäure, das saure Kaliumtartrat als weinsteinsaures Kalium und Kali vorkommt, was für den Anfänger Zweifel mit sich bringen kann. Derlei kleine Unebenheiten lassen sich am leichtesten bei praktischem Gebrauche des Buches entdecken und verbessern; möge ihm ein solcher in dem verdienten Maße zu teil werden. *Seubert.*

Chemiker-Kalender 1895, von Dr. RUDOLF BIEDERMANN. Berlin, Verlag von JULIUS SPRINGER.

Auch die neue Auflage des Chemiker-Kalenders, welcher nunmehr den sechzehnten Jahrgang erlebt, wird wegen seiner lange bekannten Vorzüge nicht

nur dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, sondern auch jedem in der Technik thätigen Fachgenossen willkommen sein, zumal die diesjährige Ausgabe wertvolle Ergänzungen aus namhaften Federn bringen konnte. Auch die mitgegebene Beilage wird als ein für den geringen Umfang überraschend inhaltreiches Nachschlageheft gar manchem von Nutzen sein. *Morahl.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, von Dr. F. W. KÜSTER. Leipzig, Verlag von VEIT & COMP.

Das Büchelchen enthält trotz seines geringen Umfanges alles, was beim chemischen Rechnen erforderlich ist. Die gesonderte Anordnung in Tafeln und Erläuterungen dazu macht es nicht nur für den geübteren Chemiker leicht, ebenso schnell wie genau alle analytischen Daten zu berechnen, sondern giebt auch dem Anfänger eine vortreffliche Anleitung an die Hand, die gleiche Fähigkeit mit großer Leichtigkeit sich anzueignen. Besondere Zeitersparnis beim Rechnen ermöglichen die zahlreichen „Faktoren“ in Tafel VI, das sind Zahlen, mit welchen man das Gewicht eines Niederschlages oder dergl. zu multiplizieren hat, um ohne weiteres das Gewicht eines seiner Bestandteile zu erhalten.

Morahl.

GERHARD KRÜSS †.

Schon nach wenigen Jahren ihres Bestehens ist der Zeitschrift für anorganische Chemie die schmerzliche Verpflichtung erwachsen, ihren Lesern die Trauerbotschaft von dem frühen Hinscheiden ihres Gründers zu bringen. GERHARD KRÜSS ist am 3. Februar nach längerem Leiden infolge einer perniziösen Anämie sanft entschlafen. Durch seinen Heimgang hat ein schwerer Verlust unsere Wissenschaft und insbesondere diese Zeitschrift betroffen.

GERHARD KRÜSS wurde am 14. Dezember 1859 zu Hamburg als Sohn des bekannten Optikers E. J. KRÜSS, des damaligen Inhabers des in weiten Kreisen hochgeschätzten optischen Instituts A. KRÜSS, geboren. Seine Vorbildung erhielt er auf dem Realgymnasium des Johanneums seiner Vaterstadt, woselbst er zu Ostern 1879 das Zeugnis der Reife erwarb. Nunmehr widmete er sich ganz dem Studium der Chemie, für welche Wissenschaft er schon als Schüler reges Interesse bewiesen hatte. Zum Sommersemester 1879 ward er als Student an der Münchener Ludwig-Maximilians-Universität immatrikuliert und blieb dieser Hochschule bis auf zwei kurze Unterbrechungen zunächst als Schüler, dann als Lehrer sein Leben lang treu. Das Sommersemester 1881 verbrachte er zu Heidelberg, um sich als Schüler ROBERT BUNSENS in seinem Fache weiter auszubilden. Im Herbst desselben Jahres kehrte er nach München zurück; schon jetzt besaß er,

dank seines Fleißes und seiner Liebe zur erwählten Wissenschaft, so reiche Kenntnisse, daß ihn CLEMENS ZIMMERMANN, sein ebenfalls so jung verstorbener Lehrer und Freund, zu seinem Unterrichtsassistenten machte. Am 6. Dezember 1883 erwarb GERHARD KRÜSS an der Münchener Universität summa cum laude den Grad eines Doktors der Philosophie mit einer Dissertation über die Schwefelverbindungen des Molybdäns. In den zur Promotion aufgestellten und öffentlich verteidigten Thesen, sowie auch in der Quaestio inauguralis: „Die Fortschritte der Spektralanalyse“ findet sich schon deutlich der Keim für spätere Arbeiten, sowie die Forschungsrichtung, welcher sich der junge Gelehrte in der Zukunft zuwandte. Am 2. November 1886 erwarb sich KRÜSS mit einer Habilitationsschrift: „Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes“ die *venia legendi* an der Universität. Um seinen Gesichtskreis zu erweitern, begab er sich zunächst für den Winter 1886/87 nach Stockholm; hier lernte er unter Anleitung von L. F. NILSON in reger gemeinsamer Arbeit in der schwierigen Forschung über seltene Erden heimisch werden. Dem großen schwedischen Gelehrten, seinem hochverehrten Lehrer und älteren Freunde, hat der Verblichene bis in die letzten Tage seines Lebens die treueste Verehrung und wärmste bewundernde Liebe im Herzen bewahrt. Nach München zurückgekehrt begann für den früheren Schüler der Ludovica-Maximiliana eine Lehrthätigkeit an der gleichen Hochschule, welche für den Lehrer ebenso befriedigend, wie für seine zahlreichen Schüler fruchtbringend war. Zu Ostern des Jahres 1889 vermählte sich KRÜSS mit einer Tochter des Münchener Physiologen Geheimrat CARL VON VOIT. Am 16. Mai 1890 wurde dem bisherigen Privatdozenten, nachdem er vorher einen Ruf an die John-Hopkins-University in Baltimore ausgeschlagen hatte, die verdiente Beförderung zum außerordentlichen Professor an der Universität zu teil, eine Stellung, welche ihn so sehr befriedigte, daß er einen später an ihn ergangenen Ruf als Professor und Direktor des Staatslaboratoriums seiner Vaterstadt Hamburg ablehnte. Schon lange vor seiner Ernennung zum Professor hatte ihm der Vorstand des Münchener Universitätslaboratoriums, Geheimrat VON BAEYER, die selbständige Leitung eines Teiles der anorganisch-chemischen Abteilung des obigen Laboratoriums übertragen. Im Oktober 1894 machten sich die Anzeichen der tödlichen Erkrankung bemerkbar, gegen welche der energische Mann bis in das jetzige Jahr hinein ankämpfte, ohne seine Berufspflichten zu vernachlässigen. Er starb im jugendlichen Alter von 35 Jahren

und hinterließ eine trauernde Wittwe nebst zwei kleinen Töchtern.

Seine zahlreichen Schüler ließen es sich nicht nehmen, ihrer hohen Verehrung und dankbaren Liebe, welche sich der Verstorbene durch seinen wertvollen Rat dem älteren, durch sein stets hilfsbereites Entgegenkommen dem jüngeren gegenüber in aller Herzen erworben hatte, auch durch ein äußeres Zeichen am Grabe ihres Lehrers Ausdruck zu geben.

Wohl war GERHARD KRÜSS auch die organische Chemie nicht fremd; sein Hauptinteresse und den bei weitem größten Teil seiner Zeit und Arbeitskraft wandte er indes, dem Beispiele CLEMENS ZIMMERMANNs folgend, rein anorganischen und physikalisch-chemischen Problemen zu. Er hat durch seine Arbeiten unsere Kenntnisse auf dem von vielen gern gemiedenen Gebiet der anorganischen Chemie wesentlich erweitert. Der Leser findet am Schlusse ein Verzeichnis aller von G. KRÜSS herrührenden Veröffentlichungen; hier sei nur auf die wichtigsten Resultate seiner nur so kurz bemessenen Schaffenszeit hingewiesen. Dahin gehören die schon erwähnten Arbeiten über die Schwefelverbindungen des Molybdäns und über das Atomgewicht des Goldes; namentlich durch letztere Abhandlung ist die GröÙe jener Konstante für das Gold endgültig festgestellt. Dahin gehören ferner die wertvollen Untersuchungen über das Chrom, über Eisendoppelrhodanide, über die Kupfersäure, über die Halogen- und Schwefelverbindungen des Goldes, über die Schwefelverbindungen des Vanadins und andere. Durch alle diese Arbeiten, welche er teils allein, teils mit seinen Schülern ausführte, ist die Zahl der uns bekannten Verbindungen obiger Elemente wesentlich vermehrt worden. Hervorzuheben sind ferner die gemeinsam mit L. F. NILSON ausgeführten sorgfältigen Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums, durch welche der Platz dieses Elementes im periodischen System endgültig bestimmt wurde. Auch das Beryllium bildete den Gegenstand einer eingehenden Untersuchung, die KRÜSS gemeinsam mit H. MORAHT unternahm. Er hatte beobachtet, daß auch die reinste Beryllerde, selbst das von L. F. NILSON zur Ermittlung des Äquivalentes jenes Elementes benutzte Präparat,¹ sich zwar in den meisten Säuren ganz farblos, in konzentrierter Salzsäure jedoch mit grünlich-gelber Farbe löste. Die Wahrscheinlichkeit der Annahme, daß reines Beryllium auch eine farblose Chloridlösung liefern

¹ Wie eine seiner Zeit von L. F. NILSON freundlichst übersandte Probe erwies.

müsse, veranlafste die erwähnte Untersuchung, in deren Verlauf nach zahlreichen Versuchen auch die Darstellung grofser Mengen einer Beryllerde gelang, welche sich nunmehr auch in konzentrierter Salzsäure völlig farblos löste. Mit diesem Material ausgeführte sorgfältige Äquivalentgewichtsbestimmungen ergaben als Atomgewicht des Berylliums einen um 0,05 geringeren Wert als die von NILSON für die gleiche Konstante ermittelte Zahl.

Beträchtliche Mühe und Zeit wandte GERHARD KRÜSS gemeinsam mit F. W. SCHMIDT dem Nickel und Kobalt zu. Als sie, dem Beispiele CL. WINKLERS folgend, zur Ermittlung des Atomgewichtes jener Elemente die Metalle auf neutrale Goldchloridlösungen¹ einwirken liefsen und aus der Menge des dadurch ausgefällten Goldes obige Konstanten berechneten, fanden sie stets schwankende Werte. Da sie nun einerseits zu jenen Versuchen ein Kobalt und Nickel benutzt hatten, zu dessen Darstellung die reinsten, von CL. ZIMMERMANN aus seiner Arbeit über die Atomgewichte von Nickel und Kobalt hinterlassenen Salze als Ausgangsmaterial gedient hatten, da sie andererseits beim Auswaschen ihrer Goldfällungen an den Waschwässern eigentümliche Färbungserscheinungen wahrnahmen, aus diesen eine grünlich-gelbe Chloridlösung mit auffallenden analytischen Eigenschaften gewannen und dann auch aus käuflichen Nickel- und Kobaltsalzen die gleichen gefärbten, nickel- und kobaltfreien Lösungen darstellen konnten, — so waren sie geneigt zu glauben, einem noch unbekannten, im Nickel und Kobalt vorhandenen Elemente auf der Spur zu sein. Sie stiefsen mit dieser Annahme auf vielfachen Zweifel; namentlich CLEMENS WINKLER hob hervor, dafs geschlammtes oder gesintertes und nicht geschmolzenes Nickel und Kobalt ganz unabhängig von der Darstellungsweise stets eine alkalische Beimengung enthalte, und es gelang ihm, aus dieser Beimengung den meisten der von KRÜSS und SCHMIDT beobachteten Erscheinungen eine falsche Erklärung zu geben. Diese selbst haben auch freimütig bekannt, dafs sie zur Zeit noch nicht imstande seien, über die Natur des vermuteten neu gefundenen Grundstoffes genauen Aufschlufs zu geben. An die Diskussion über die Einheitlichkeit des Kobalts und Nickels knüpften sich als eine Folge derselben zahlreiche Neubestimmungen der Atomgewichte dieser Elemente, ausgeführt teils von KRÜSS und SCHMIDT selbst, teils von

¹ WINKLER benutzte zum gleichen Zwecke neutrale Goldnatriumchloridlösungen.

CLEMENS WINKLER und anderen Forschern. Diese Arbeiten haben die vom periodischen System vorausgesetzte Verschiedenheit der Atomgewichte beider Metalle experimentell unzweifelhaft festgestellt.

Einen großen Teil seiner Zeit und seiner Arbeit widmete GERHARD KRÜSS auch den Untersuchungen über seltene Erden. Die Erfolge, welche diese Versuche mit sich brachten, erweisen, wie fruchtbringend der Unterricht L. F. NILSONS für den jüngeren Kollegen war. Von Meisterhand geführt, hatte sich KRÜSS schnell auf diesem schwer zugänglichen und verworrenen Gebiet heimisch gemacht. Wie mühsam die seltenen Erden zu bearbeiten und welche Schwierigkeiten zu besiegen sind, um unsere Kenntnisse über diese merkwürdigen Körper auch nur um einen kleinen Schritt weiterzubringen, davon wird sich vielleicht der diesem Arbeitsfelde Fernstehende nur schwer ein Bild entwerfen können. Deshalb sind die zahlreichen von KRÜSS teilweise mit seinen Schülern ausgeführten Arbeiten über verschiedene seltene Erden ungemein wertvoll. Er wies zunächst nach, daß zur Identifizierung einer derselben die spektralanalytische Forschung, die beobachtete Gleichheit der Absorptionsbanden, nicht genüge, daß aus der Identität der Absorptionserscheinungen nicht ohne weiteres die Gleichheit der untersuchten Erden folge. Deshalb identifizierte er in seinen späteren Arbeiten eine jede Erde stets zunächst durch Ermittlung ihres Äquivalentgewichtes, um erst dann zur optischen Untersuchung überzugehen. Erst wenn mehrere Fraktionen einer solchen Erde bei gleichen optischen Erscheinungen das gleiche Äquivalent lieferten, hielt er dieselbe für einheitlich. Das Prinzip des fraktionierten Fällens und Lösens, das sich zur Darstellung reiner seltener Erden ja schon bewährt hatte, wandte KRÜSS mit Vorliebe an und führte es bei seinen Untersuchungen mit strenger Konsequenz durch. In einer kurzen Mitteilung von ihm finden wir oft Hunderte von Fraktionierungen mit wenigen Worten erwähnt; und von jeder Fraktion wurde auch deren Äquivalent ermittelt. War dann mit dem einen Reagens in zahlreichen Fraktionen die konstante Äquivalenz einer seltenen Erde schliesslich erreicht, so fand KRÜSS ein anderes Fällungsmittel, wie Anilin und salzsaures Anilin, mit Hilfe dessen er durch fraktionierte Behandlung das vorher scheinbar einheitliche Material von neuem zerlegte. Welche Fülle von Mühe und Arbeit ein solches Unternehmen erfordert, kann man sich leicht vorstellen. GERHARD KRÜSS hat diese Mühe nicht gescheut, und seinem fleissigen Schaffen

ist es gelungen, über die Natur vieler dieser rätselhaften Elemente, die wir „seltene Erden“ nennen, wesentliches Licht zu verbreiten.

Neben seinen vielseitigen anorganischen Arbeiten wandte KRÜSS stets, bis in die letzte Zeit seines Lebens hinein, der spektroskopischen Forschung sein volles Interesse zu. Es war wohl einerseits die rege Beschäftigung mit den seltenen Erden, mit welcher ja Spektraluntersuchungen unzertrennbar verknüpft sind, andererseits die Anregung und Unterstützung, welche er bei Vater und Bruder in der Beschaffung und Konstruktion der dazu nötigen Instrumente fand, die ihn mit Eifer thätig sein ließen für die Anwendung der spektralanalytischen Methoden in der Chemie. Wie ernst dieses sein Bestreben war, erweisen die zahlreichen spektrophotometrischen Arbeiten des Verstorbenen, die im Titel im nachfolgenden Verzeichnis angeführt sind. Die bedeutenden Fortschritte sowohl der qualitativen, wie namentlich der quantitativen Spektralanalyse, welche dieser Zweig der Wissenschaft in den letzten Jahren erfahren hat, sind nicht zum wenigsten GERHARD KRÜSS zu verdanken.

Auch als Verfasser von Lehrbüchern hat sich KRÜSS einen bekannten Namen gemacht. Im Jahre 1891 erschien im Verlage von LEOPOLD VOSS in Hamburg das Werk: „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ von G. und H. KRÜSS. In demselben hat GERHARD KRÜSS in Gemeinschaft mit seinem Bruder Dr. HUGO KRÜSS ein Buch geschaffen, das in Fachkreisen schnell beliebt und geschätzt wurde. Im gleichen Verlage erschien im Jahre 1892 das kleine Werk von GERHARD KRÜSS „Spezielle Methoden der Analyse“, welches bei den Fachgenossen solche Anerkennung fand, daß schon nach Verlauf eines Jahres eine zweite Auflage nötig ward. Daneben fand er noch die Zeit, in dem neu gegründeten „Jahrbuch der Chemie“ während der ersten Jahre von dessen Bestehen über die Fortschritte der anorganischen Chemie zu berichten und so auch seinerseits beizutragen zu dem schönen Erfolg, welchen sich jene Schöpfung RICHARD MEYERS so rasch erworben hat. Das schönste Denkmal aber hat sich KRÜSS dadurch gesetzt, daß er für jenen Zweig der Wissenschaft, welchem er den gewichtigsten Teil seiner Arbeit zuwandte, im Jahre 1892 ein eigenes Organ ins Leben rief. Er hat lange und gewissenhaft bei sich überlegt, ob er durch Gründung eines anorganischen Spezialjournals der Chemie Nutzen bringe, ob die Vermehrung der an sich schon zahlreichen chemischen Fachblätter um ein weiteres auch gedeihlich sei. Die Erwägungen indes, welche er selbst der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ „zur Ein-

führung“ mit auf den Weg gab, führten zur Verwirklichung seines streng bedachten Planes. Mag sich auch anfangs vielleicht mancher Fachgenosse nicht besonderen Nutzen von der Gründung eines neuen Fachblattes versprochen haben, die Mehrzahl der Anorganiker des In- und Auslandes kam dem Unternehmen bereitwillig entgegen. Von den verschiedensten Seiten gingen KRÜSS warme Ermutigungen zu, und der schöne Erfolg, welchen sich das junge Blatt in kurzer Zeit erwarb, hat den Überlegungen seines Gründers vollauf recht gegeben. Neben dem großen Fleiße, der zielbewußten Energie und der unermüdlichen Arbeit des Verblichenen verdankt die „Zeitschrift für anorganische Chemie“ der gerne gewährten Unterstützung und Förderung der Fachgenossen ihr Gedeihen. Dieselbe hat unter der sorgsamsten Leitung von GERHARD KRÜSS im Laufe weniger Jahre eine unbestritten angesehene Stellung in der chemischen Wissenschaft errungen.

So hat denn GERHARD KRÜSS trotz der kurzen Schaffenszeit, welche ihm das Schicksal vergönnte, dafür gesorgt, daß sein Name in der Wissenschaft unvergessen bleiben wird. Im besonderen werden alle, welche ihn kannten und welche sich als seine Schüler oder Mitarbeiter des Umgangs mit ihm erfreuten, dem Verstorbenen treues und warmes Gedenken im Herzen bewahren. Denn die Lebenswürdigkeit seines Verkehrs, das freundliche Interesse an den Arbeiten der ihm Nahestehenden, die stete Bereitwilligkeit, mit Rat und That zu helfen, gewannen ihm rasch die aufrichtige Verehrung und dankbare Liebe seiner Umgebung. Er hat es verstanden, allen seinen Mitarbeitern und Schülern nicht nur der fördernde Lehrer, sondern auch der helfende erfahrene Freund zu sein. Daneben war er uns allen das Vorbild eines rastlosen Arbeiters, des gewissenhaften Forschers, des unermüdlich thätigen Gelehrten. Die hohen Anforderungen, welche GERHARD KRÜSS an das eigene Selbst, an die eigenen Leistungen stellte, trugen vielleicht dazu bei, die Lebenskraft des strebsamen Mannes so frühzeitig zu erschöpfen. Ich weiß dem geschiedenen Lehrer und Freunde nichts Besseres ins frühe Grab nachzusenden, als folgende Worte aus einem Briefe seines Bruders: „Er hat es um uns alle verdient, daß wir ihn nicht schnell vergessen, denn sein Hauptcharakterzug war der der Treue, Treue gegen seine Pflicht, gegen die ihm anvertrauten Schüler, gegen seine Mitarbeiter, Treue gegen seine Wissenschaft, Treue gegen seine Angehörigen und seine Vaterstadt. Also halten auch wir ihm die Treue!“

H. Moraht.

Verzeichnis der Veröffentlichungen von GERHARD KRÜSS.

1. Über die Konstitution von Lösungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 1243 bis 1249.) 26.
2. Über die Schwefelverbindungen des Molybdäns I. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 2044—2051.) 27.
28.
3. Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen I (mit S. OECONOMIDES). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 2051—2056). 29.
30.
4. Über eine neue Darstellungsmethode für Nitrite. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 1766—1768.) 31.
5. Über die Schwefelverbindungen des Molybdäns II. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 1769—1774.) 32.
33.
6. Einige Beobachtungen über die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2593—2597.) 34.
7. Über den Einfluß der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2732—2739.) 35.
8. Zur quantitativen Spektralanalyse. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 983—986.) 36.
9. Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen II. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1426—1433.) 37.
10. Titerstellung der Lösungen von Kaliumpermanganat. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1580—1585.) 38.
11. Über innere Molekularbewegung. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2586—2591.) 39.
12. Über die Oxyde des Goldes. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2541—2549.) 40.
13. Über die Reduzierbarkeit der anorganischen Sulfosalze durch Wasserstoff (mit H. SOLEREDER). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2729—2739.) 41.
14. Über einen Universal-Spektralapparat für qualitative und quantitative chemische Analyse. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2739—2745.) 42.
15. Über das Atomgewicht des Goldes I. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 205—210.) 43.
16. Über sublimiertes Aurichlorid. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 211—213.) 44.
17. Über das Äquivalent und Atomgewicht des Thoriums (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1665—1676.) 45.
18. Über die Erden und die Niobsäure des Fergusonites (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1676—1690.) 46.
19. Über das Produkt der Reduktion von Niobfluorkalium mit Natrium (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1691—1696.) 47.
20. Über Kaliumgermanfluorid (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1696—1700.) 48.
21. Die Komponenten der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden I (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2134—2171.) 49.
22. Über das Atomgewicht des Goldes II. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2365—2368.) 50.
23. Über die Sulfide des Goldes I (mit L. HOFFMANN). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2369—2376.) 51.
24. Beiträge zur Kenntnis der Goldhalogenverbindungen I (mit F. W. SCHMIDT) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2634—2643.) 52.
25. Über die Sulfide des Goldes II (mit L. HOFFMANN). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2704—2710.) 53.

26. Studien über die Komponenten der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden II (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 3067 bis 3072.)
27. Untersuchungen über das Gold I. (*Lieb. Ann.* 237, 274—307.)
28. Untersuchungen über das Gold II. (*Lieb. Ann.* 238, 30—77.)
29. Untersuchungen über das Gold III. (*Lieb. Ann.* 238, 241—275.)
30. Über die Dampfdichte des Thoriumchlorides (mit L. F. NILSON). (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 301—306.)
31. Über die spezifische Wärme des Niobwasserstoffes und der Niobsäure (mit L. F. NILSON). (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 391—395.)
32. Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen III. (*Zeitschr. phys. Chem.* 2, 312—337.)
33. Über das Atomgewicht des Goldes III. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 126 bis 130.)
34. Über ein neues Vorkommen des Germaniums. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 131—133.)
35. Beiträge zur Kenntnis der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden III (mit P. KIESEWETTER). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2310—2320.)
36. Untersuchung über Kobalt und Nickel I (mit F. W. SCHMIDT). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 11—15.)
37. Beiträge zur Kenntnis der Goldhalogenverbindungen II (mit F. W. SCHMIDT). (*Journ. prakt. Chem.* [2] 38, 77—84.)
38. Untersuchung über Kobalt und Nickel II (mit F. W. SCHMIDT). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2026—2028.)
39. Untersuchung über das Chrom (mit E. JAEGER). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2028—2054.)
40. Zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure in Karbonaten (mit E. JAEGER). (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 721—724.)
41. Zur spektrokolorimetrischen Eisen- bzw. Rhodanbestimmung (mit H. MORAHT). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2054—2060.)
42. Über Eisendoppelrhodanide (mit H. MORAHT). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2061—2065.)
43. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen IV (mit M. ALTHAUSSE). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2065—2070.)
44. Untersuchungen über das Beryllium I (mit H. MORAHT). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 727—737.)
45. Über Vanadinsulfosalze (mit K. OHNMAIS). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2547—2552.)
46. Untersuchungen über das Beryllium II (mit H. MORAHT). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2552—2556.)
47. Untersuchungen über das Beryllium, ausführliche Mitteilung I (mit H. MORAHT). (*Lieb. Ann.* 260, 161—193.)
48. Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden I (mit H. MORAHT). (*Lieb. Ann.* 260, 193—212.)
49. Untersuchungen über das Beryllium, ausführliche Mitteilung II (mit H. MORAHT). (*Lieb. Ann.* 262, 38—61.)

50. Über die Sulfosalze des Vanadins, ausführliche Mitteilung (mit R. OHNMAIS). (*Lieb. Ann.* **263**, 40—72.)
51. Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms I. (*Lieb. Ann.* **265**, 1—27.)
52. Über die Doppelhalogenverbindungen des Goldes (mit F. W. SCHMIDT). (*Journ. prakt. Chem.* **47**, 301—302.)
53. Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse (mit H. KRÜSS). (*Z. anorg. Chem.* **1**, 104—125.)
54. Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden II (mit H. MORAHT). (*Z. anorg. Chem.* **1**, 399—404.)
55. Atomgewichtsbestimmungen von Nickel (mit F. W. SCHMIDT). (*Z. anorg. Chem.* **2**, 233—254.)
56. Einige Bemerkungen über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, im besonderen über die Äquivalentbestimmung dieser Erden durch Überführung von Oxyd in Sulfat. (*Z. anorg. Chem.* **3**, 44—59.)
57. Elektrolyse von Lösungen seltener Erden. (*Z. anorg. Chem.* **3**, 60—62.)
58. Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden (mit K. HOFMANN). (*Z. anorg. Chem.* **3**, 89—91.)
59. Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat (mit A. LOOSE). (*Z. anorg. Chem.* **3**, 92—107.)
60. Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin. (*Z. anorg. Chem.* **3**, 108—114.)
61. Über die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins. (*Z. anorg. Chem.* **3**, 264—266.)
62. Über die Erbinerde. (*Z. anorg. Chem.* **3**, 353—369.)
63. Über die Holminerde (mit K. HOFMANN). (*Z. anorg. Chem.* **3**, 407—414.)
64. Über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold (mit F. W. SCHMIDT). (*Z. anorg. Chem.* **3**, 421—427.)
65. Über die Terbinerde (mit K. HOFMANN). (*Z. anorg. Chem.* **4**, 27—43.)
66. Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration (mit A. LOOSE). (*Z. anorg. Chem.* **4**, 161—165.)
67. Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums I (mit C. VOLCK). (*Z. anorg. Chem.* **5**, 75—79.)
68. Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums II. (*Z. anorg. Chem.* **6**, 49—56.)
69. Über den Lösungszustand des Jods und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen (mit E. THIELE). (*Z. anorg. Chem.* **7**, 52—81.)

Werke von GERHARD KRÜSS.

- Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse (mit H. KRÜSS), 1891, Verlag von LEOPOLD VOSS, Hamburg.
- Spezielle Methoden der Analyse (1. Aufl. 1892, 2. Aufl. 1893), Verlag von LEOPOLD VOSS, Hamburg.
- Jahrbuch der Chemie von RICHARD MEYER, Anorganischer Teil, 1891, 1892, 1893.
- Gründung der Zeitschrift für anorganische Chemie (Beginn 1892), Bd. I—VIII.

Neubestimmung des Atomgewichts von Strontium.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.¹

Erste Abhandlung:

Analyse von Strontiumbromid.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Die früheren Atomgewichtsbestimmungen des Strontiums — seit 35 Jahren ist keine mehr ausgeführt worden — ergaben gerade so, wie ich es in zwei früheren Abhandlungen² für das Baryum nachgewiesen habe, schwankende Werte, die zwar den Ansprüchen ihrer Zeit vollauf genügten, jedoch heutzutage eine Neubestimmung wünschenswert machen.

Die ersten Versuche über diesen Gegenstand unternahm im Jahre 1816 STROMEYER,³ indem er das Volumen der bei Einwirkung von Säuren auf Strontiumkarbonat frei gemachten Kohlensäure bestimmte. Die Arbeit, die heute nur noch historisches Interesse beansprucht, führte zu dem Werte $\text{Sr} = 87.3$ (1 l $\text{CO}_2 = 1.977$ g).

Zu derselben Zeit stellte ROSE⁴ fest, daß 100 Teile Strontiumchlorid 181.25 Teile Silberchlorid ergaben und erhielt daraus den Wert $\text{Sr} = 87.31$. Im Jahre 1843 bestimmte SALVETAT⁵ durch Gewichtsverlust den Kohlensäuregehalt des Strontiumkarbonats und berechnete daraus das Atomgewicht des Metalls auf 88.0.

Im Jahre 1845 untersuchte PELOUZE,⁶ wie viel Silber erforderlich ist, das Chlor aus einer gewogenen Menge geglühten Strontiumchlorides auszufällen, und erhielt den Wert $\text{Sr} = 87.70$. 13 Jahre

¹ Ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM.

² Diese Zeitschr. 3, 441; 6, 89. Proc. Amer. Acad. 28, 1; 29, 55.

³ Schweig. Journ. 19, 228. L. MEYERS und K. SEUBERTS Atomgewichte S. 123.

⁴ Pogg. Ann. 8, 189.

⁵ Compt. rend. 17, 318.

⁶ Compt. rend. 20, 1047.

später wiederholte MARIGNAC¹ diese Versuche, bestimmte ferner den Krystallwassergehalt des Strontiumchlorides, sowie das Gewicht des Sulfats, das er aus einer bestimmten Menge des Salzes erhielt. 15.000 g krystallisiertes Strontiumchlorid ergaben 8.9164 g² wasserfreies Salz, 10.3282 g Strontiumsulfat und verlangten zur Ausfällung des Chlors 12.1515 g Silber. Eine zweite Versuchsreihe ergab einen um 3 mg höheren Krystallwassergehalt. Hieraus wurde eine Reihe von Werten für das Atomgewicht abgeleitet, die zwischen 87.17 und 87.55 schwankten.

Im Jahre 1859 veröffentlichte DUMAS³ eine abermalige Bestimmung des Verhältnisses von Strontiumchlorid, das er im Salzsäurestrom geschmolzen hatte, zu Silber, die letzte Atomgewichtsbestimmung des Elements. Die Gesamtbestimmungen ergaben das Verhältnis 27.3435 g Strontiumchlorid zu 37.252 g Silber, die Einzelwerte für Strontium schwankten zwischen 87.3 und 87.8.

Die folgende Tabelle ist nach den bei den Atomgewichtsbestimmungen benutzten Methoden geordnet.

Atomgewicht des Strontiums.

O = 16.000.

Aus Strontiumkarbonat:

STROMEYER 1816	Sr = 87.30.
SALVETAT 1843	Sr = 88.00.

Verhältnis von Strontiumchlorid zu Chlorsilber:

ROSE 1816	Sr = 87.31.
---------------------	-------------

Verhältnis von wasserfreiem Strontiumchlorid zu Silber:

PELOUZE 1845	Sr = 87.70.
MARIGNAC 1858	Sr = 87.48.
DUMAS 1859	Sr = 87.53.

Verhältnis von krystallisiertem Strontiumchlorid zu Silber:

MARIGNAC 1858	Sr = 87.52.
-------------------------	-------------

Aus dem Krystallwassergehalt des Strontiumchlorids:

MARIGNAC 1858	Sr = 87.35.
-------------------------	-------------

¹ Lieb. Ann. 106, 168.

² Korrigiert nach L. MEYER UND SEUBERT, Atomgewichte S. 78, 79.

³ Lieb. Ann. 113, 34.

Verhältnis von krystallisiertem Strontiumchlorid zu Strontiumsulfat:

MARIGNAC 1858	Sr=87.2—87.6.
CLARKE, Auswahl . . .	Sr=87.58.
MEYER U. SEUBERT, Auswahl	Sr=87.5.
OSTWALD, Auswahl ¹ . . .	Sr=87.5.

Eine kritische Durchsicht dieser Tabelle zeigt, daß die meisten Bestimmungen kein Vertrauen verdienen: Die Werte, sowohl die auf der Analyse des Karbonats beruhenden, wie die, welche sich auf die Krystallwasserbestimmungen stützen, sind von vornherein auszuschneiden. Nicht viel besser sind die Ergebnisse bei der Überführung des Chlorids in das Sulfat. Ebenso sind aber auch die Reihen, auf welche sich sonst die meisten Forscher verlassen — nämlich die Titration von Chloriden mit Silberlösung — infolge der unvollkommenen Analysenmethoden mit unvermeidlichen Verlusten verbunden.² Man ist demnach zu der Annahme berechtigt, daß das wahre Molekulargewicht des Strontiumchlorids den gewöhnlich angenommenen Wert 158.4 um ungefähr 0.1 % übersteigt und daß sich dadurch das Atomgewicht des Strontiums der Zahl 87.7 nähert. Die folgenden Untersuchungen bestätigten diese Annahme.

Die bei den Versuchen verwendete Waage, die Gewichte, sowie die Wägungsmethode und die Art der Registrierung der Resultate sind schon anlässlich der früheren Arbeiten³ zur genüge beschrieben

¹ Verf. ist bei der Aufstellung dieser Tabelle wesentlich durch die wohl-bekannten Arbeiten dieser Forscher gefördert. Allen Werten sind die neuesten Atomgewichtsbestimmungen zu Grunde gelegt.

² Die Ursachen dieser Fehler sind schon gelegentlich der früheren Arbeiten über Baryum (*Diese Zeitschr.* 6, 104, 116; *Proc. Amer. Acad.* 29, 80) des näheren nachgewiesen worden. Einen weiteren Beweis bringt die folgende Tabelle, die zeigt, daß Forscher, wie PELOUZE, MARIGNAC und DUMAS, bei der Molekulargewichtsbestimmung anderer Chloride nach der Titrationsmethode von GAY-LUSSAC Resultate erhalten haben, die bisweilen um mehr als 0.1 % zu niedrig sind.

Molekulargewichtsbestimmung von Chloriden nach der Methode von GAY-LUSSAC.

	PELOUZE	MARIGNAC	DUMAS	STAS	
				1.	2.
NaCl	58.434	—	58.468	58.506	58.503
KCl	—	74.539	—	74.583	74.600
NH ₄ Cl	53.464	53.450	—	53.530	53.532

³ *Diese Zeitschr.* 1, 152; 3, 445. *Proc. Amer. Acad.* 26, 242; 28, 5.

worden. Die Waage scheint während der vierjährigen Arbeit an Empfindlichkeit etwas zugenommen zu haben, vielleicht weil kleine Unebenheiten in den Lagern sich abgeschliffen haben. Die Gewichte wurden natürlich von Zeit zu Zeit nachgeaicht und die kleinen merkwürdigerweise konstant bleibenden Korrekturen stets angebracht. Die Korrektur auf die Luftleere wurde nach der Formel

$$\left(\frac{0.001293}{\text{spez. Gew. d. Subst.}} - 0.000156 \right) \frac{H}{760} \frac{273^\circ}{273 + t^\circ} = \text{Korrektur}$$

in Gramm für 1 g Substanz¹ berechnet.

Hieraus ergeben sich folgende Werte für die angewandten Substanzen bei 20° und 760 mm:

Korrektur für je 1 g Substanz:

Silber	-0.000031 g
Bromsilber . .	+0.000043 g
Strontiumbromid	+0.0000141 g.

Der Plan der Arbeit entsprach ganz dem beim Baryum befolgten; es wurde auch hier das Bromid zum Ausgangspunkt der Untersuchung genommen und wurden zunächst, um festzustellen, ob dies Salz auch dazu geeignet sei, seine Eigenschaften studiert.

Das Atomgewicht des Silbers wurde überall, wo nicht ausdrückliche Angaben gemacht sind, gleich 107.93, das des Broms gleich 79.955 gesetzt.

Eigenschaften des Strontiumbromids.

Das Strontiumbromid ist in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Baryumsalz sehr ähnlich; jedoch krystallisiert es für gewöhnlich mit 6 statt mit 2 Mol. Wasser. Die Krystalle sind zum Unterschied von denen des Baryumsalzes sehr hygroskopisch, ein Umstand, der die genaue Abwägung wesentlich erschwert, und schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser. Daher mußte in allen Fällen, wo eine genaue Krystallwasserbestimmung notwendig war, das Salz zunächst langsam im Exsiccator entwässert werden. Hierbei verlor der Körper 5 Mol. des Wassers, während das 6. Molekül, das bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe Tension hat,

¹ H = Atmosphärendruck, t° = Temperatur beim Wägen, 0.000156 = Gewicht der Luft, die durch 1 g Messing verdrängt wird.

gebunden blieb.¹ Nach einwöchentlichem Stehen in der Laboratoriumsatmosphäre hatte jedoch das getrocknete Produkt alles Wasser wieder aufgenommen. Hieraus ergibt sich unzweifelhaft die Existenz einer hygroskopischen Verbindung $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die dem auf analogem Wege erhaltenen $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ² ganz entspricht. Die Existenz dieser Verbindung hat übrigens schon LESCOEUR³ aus Beobachtungen über die Tension des Krystallwassers gefolgert. Das wasserfreie Strontiumbromid ist noch hygroskopischer als das entsprechende Baryumsalz.

Strontiumbromid schmilzt bei 630° (CARNELLEY) zu einer durchscheinenden Flüssigkeit, verliert aber dabei, wenn man es der Luft aussetzt, beträchtliche Mengen von Brom. Beim Schmelzen in einem Strom trockener Bromwasserstoffsäure nimmt es jedoch das abgegebene Brom schnell wieder auf und reagiert dann beim Lösen in Wasser sowohl gegen Phenolphthalein wie gegen Methylorange ganz neutral, ein äußerst wichtiger Umstand. Die durchsichtig geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten viel weniger hygroskopisch als das ursprüngliche Pulver.

Ferner ist durchaus nicht zu vernachlässigen, vor dem Wägen auch die letzten Wasserspuren aus dem Salze auszutreiben. Systematische Versuche mit Brom- und Chlorbaryum hatten gezeigt,⁴ daß diese Salze schon bei Rotglühhitze kein Wasser mehr enthalten. Um festzustellen, ob der vorliegende Körper sich, wie zu erwarten war, ebenso verhielt, wurden 4 g bei 400° ganz reines, getrocknetes Strontiumbromid im Bromwasserstoffstrom geschmolzen. Das Gewicht der Masse nahm hierbei um 6 mg zu, ein Beweis dafür, daß beim Erhitzen auf 400° an der Luft der Bromverlust sicher das etwaige Vorhandensein einer Spur Wasser mehr wie ausgleicht. Bei einem zweiten Versuche nahmen 11.2610 g bei 305° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz beim Schmelzen ein Gewicht von 11.2630 g an. Da diese Gewichtszunahmen fast genau

¹ Angewandte Substanz	1.3305 g
Gewicht nach drei Wochen Stehen über H_2SO_4	0.9926 g
Gewichtsverlust	25.41 %
Berechnet für $5\text{H}_2\text{O}$	25.33 %
Gewicht nach 3 Stunden Erhitzen auf 200°	0.9246 g
Gewichtsverlust	5.11 %
Berechnet für H_2O	5.06 %

² Diese Zeitschr. 3, 452. Proc. Amer. Acad. 28, 12.

³ Ann. Chim. Phys. [6] (1890) 19, 553.

⁴ Diese Zeitschr. 3, 452; 6, 91. Proc. Amer. Acad. 28, 12; 29, 58.

den Bromverlusten entsprachen, die man alkalimetrisch in ebenso behandelten Proben fand, so hält das getrocknete Salz sicher nur sehr wenig, wenn überhaupt, Wasser zurück. Wenn es auch, wie schon früher nachgewiesen ist,² keinen absolut zuverlässigen Beweis dafür giebt, daß derartige Körper ganz wasserfrei sind, so gewähren doch diese und die analogen früher mit den Baryumsalzen ausgeführten Versuche eine größtmögliche Garantie in dieser Beziehung. Die verwendeten Apparate sind späterhin unter „Analysenmethode“ des näheren beschrieben.

Das spez. Gewicht des wasserhaltigen Strontiumbromides ist nach BOEDEKER 3.96. Für das bei 200° getrocknete Präparat wurde durch Bestimmungen im Pyknometer bei 24° in Toluol die Zahl 4.216 ermittelt.³

Strontiumbromid kann ebenso wie Baryumbromid und -chlorid ohne den geringsten Halogenverlust in einer Platinschale auf freier Flamme zur Trockne gebracht werden. Geringe Mengen von Baryum- und Calciumbromid neben großen Mengen des Strontiums bleiben, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, beim Umkrystallisieren in den Mutterlaugen, so daß auf diesem Wege eine Reinigung des Produktes möglich ist.

Darstellung des Materials.

Strontiumbromid. — Es wurden sechs verschiedene Darstellungen zu den Analysen verwendet, um die Gegenwart bzw. Abwesenheit fremder Beimengungen festzustellen.

1. 500 g Strontiumnitrat — purissimum des Handels — wurden in 2 l reinem Wasser gelöst und vier mal nach einander mit je einem Kubikcentimeter reiner Schwefelsäure, die stark mit Wasser verdünnt war, versetzt. Hierbei bildet sich jedesmal sofort nur ein sehr geringer Niederschlag, während die Hauptmenge nach und nach ausfiel. Nach vier Tagen wurde die klare Lösung dekantiert, und

² Diese Zeitschr. 3, 454. Proc. Amer. Acad. 28, 14.

Angewandt SrBr ₂ in g	Verdrängtes Toluol in g	Spez. Gewicht des Toluols bei 24°	Spez. Gewicht von SrBr ₂
3.2560	0.6678	0.8618	4.203
2.3065	0.4699	0.8618	4.229

Im Mittel 4.216

trotzdem sie höchst wahrscheinlich ganz baryumfrei war — selbst in dem ersten Sulfatniederschlag konnte kein Baryum nachgewiesen werden¹ —, auf ein kleines Volumen eingengt. Das ausgeschiedene Strontiumsulfat wurde abfiltriert, die Lauge zur Krystallisation gebracht und das Salz zweimal umkrystallisiert. Die Krystallmasse wurde jedesmal auf der Saugpumpe durch dreimaliges Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit, die etwa vorhandenes Calcium und Magnesium enthielt. Das Strontiumnitrat wurde darauf durch Fällung mit Ammonkarbonat und lange fortgesetztes Waschen in reines Karbonat übergeführt und aus diesem durch reine Bromwasserstoffsäure — dieselbe, die bei der Arbeit über Baryum verwendet war, dargestellt durch wiederholte Destillation der käuflichen Säure — das Bromid erhalten.

Das Strontiumbromid wurde in einer Platinschale eingedampft, die dabei etwas angegriffen wurde, da durch geringe Spuren vom Karbonate eingeschlossenen Nitrates etwas Brom freigemacht wurde. Zur Trockne gebracht, wurde das Bromid bei heller Rotglut im Platingefäß geschmolzen. Die alkalische Lösung des Schmelzkuchens wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert, mit Bromwasserstoffsäure angesäuert, erwärmt, vom ausgeschiedenen Schwefelplatin abfiltriert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, abermals filtriert und dann zur Krystallisation gebracht. Das abermals aus Wasser umkrystallisierte Salz wurde mit Alkohol gewaschen und als Präparat No. 1 sowohl für die Vorversuche wie für Analyse 13 verwendet.

2. Zur zweiten Darstellung wurde ein ebenso wie unter Nr. 1 gereinigtes Nitrat verwendet; nur wurde dieses viermal umkrystallisiert. Das Nitrat wurde durch Glühen im Nickeltiegel in Oxyd übergeführt, der Rückstand in Wasser gelöst und von geringen Spuren von Nickel abfiltriert. Schwefelammonium ergab nicht die geringste Färbung in einer Probe des Filtrates. Zweimaliges Umkrystallisieren in einem Platingefäße genügte, um das Strontiumhydrat ganz von Spuren unzersetzter Stickoxyde zu befreien; die letzten Krystalle ergaben in reiner Bromwasserstoffsäure eine ganz farblose Lösung.² Die Lauge wurde zur Krystallisation gebracht, die Krystalle entwässert, geschmolzen, abermals gelöst und

¹ Die spektroskopische Probe giebt im vorliegenden Falle nicht immer ein ganz zuverlässiges Resultat.

² Diese Zeitschr. 3, 457. Proc. Amer. Acad. 28, 17.

Z. anorg. Chem. VIII.

so eine weitere Ausbeute erzielt. Dies Präparat wurde als No. 2 zu Analyse 14 verwendet.

3. Die dritte Probe wurde nach der von BARTHE und FALLIERES¹ empfohlenen Methode dargestellt. Eine Lösung von Strontiumchlorid — „purum“ des Handels — wurde mit Ammoniak und etwas Ammoniumkarbonat behandelt. Der Niederschlag, bestehend aus Eisen, Aluminium etc., wurde abfiltriert, das Filtrat mit einem Überschusse von Schwefelsäure versetzt und das niedergeschlagene Strontiumsulfat gründlich mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um Magnesium und Calcium zu entfernen. Sobald das Waschwasser gegen Methylorange neutral reagierte, wurde der Niederschlag mit so viel Ammonkarbonat behandelt, als notwendig war, ihn zur Hälfte in Karbonat überzuführen. Die Mischung der Salze wurde darauf so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nur noch eine sehr schwache Schwefelsäurereaktion — hervorgerufen durch etwas gelöstes Strontiumsulfat — zeigte. Das Karbonat wurde dann durch reine Salzsäure zersetzt und die Lösung in einer Glasflasche neun Monate lang unter gelegentlichem Umschütteln über dem unzersetzten Sulfat stehen gelassen. Das Strontiumchlorid wurde abgehebert, das Sulfat einmal mit Wasser nachgewaschen und die filtrierte Lösung in einer Platinschale eingeeengt, bis der grösste Teil der freien Salzsäure abgedampft war. Der Rückstand wurde gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, mit etwas Ammoniumkarbonat versetzt und filtriert. Das stark verdünnte Filtrat wurde dann mit einem Überschusse von reinem Ammoniumkarbonat behandelt, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagierte. Das Strontiumkarbonat wurde in einer zweimal aus Platin destillierten Salpetersäure gelöst und das erhaltene Nitrat zweimal in Platinschalen umkrystallisiert. Jeder Ausschuss wurde mit wenig Wasser und drei- bis viermal mit Alkohol gewaschen. Die erste Mutterlauge wurde mit Alkohol fraktioniert gefällt; die zurückbleibende Lösung enthielt dabei noch Spuren von Calcium und genügt demnach die Methode von BARTHE und FALLIERES nicht, alles Calcium zu eliminieren. Die Mutterlauge der zweiten Krystallisation dagegen erwies sich bei eingehendster Prüfung als calciumfrei.

200 g der reinsten bei 130° getrockneten Krystalle wurden in einem Liter reinsten Wassers gelöst und in einer Platinschale zu-

¹ Journ. chem. Soc. Abs. (1892), 1277. Bull. Soc. Chim. [3] 7, 104.

erst mit gasförmigem Ammoniak, dann mit Kohlensäure behandelt. Beide Gase wurden durch ein Platinrohr eingeleitet.¹ Das reine Strontiumkarbonat wurde durch acht- bis zehnmaliges Dekantieren ausgewaschen, im Luftbade getrocknet und dann in einem doppelten Platintiegel über einer Spiritusflamme geglüht.

Ein Teil dieses Karbonats wurde durch reinste Bromwasserstoffsäure² in Bromid übergeführt und dieses Produkt längere Zeit mit einem Überschusse von Karbonat digeriert. Nach dem Filtrieren wurde das Strontiumbromid zur Trockne verdampft und in einer Platinschale über der Spiritusflamme geschmolzen. Das geschmolzene Salz war durchsichtig klar. Der Kuchen wurde gelöst, die Lösung filtriert, mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert, zweimal aus Wasser umkrystallisiert und die Krystalle mit reinstem Alkohol gewaschen. Dieses Strontiumbromid wurde zu den Analysen 1—3, 5—7, 12, 15—18 verwendet.

4. Die nächste Probe wurde aus dem, wie oben beschrieben, mit Strontiumbromid digerierten Karbonat dargestellt. Es wurde in reinster Bromwasserstoffsäure gelöst, wie die vorige Probe gereinigt, nur dafs es sogar zweimal geschmolzen und dazwischen krystallisiert wurde. Das Material wurde bei Analyse 9 angewendet.

5. Erhalten durch vielfache Umkrystallisation aus den vereinigten Mutterlaugen von 1—4. Material für Analyse 4, 8, 19.

6. Dargestellt aus dem bei 3. verbleibenden Strontiumsulfat. Der Rückstand wurde mit so viel Ammoniumkarbonat behandelt, dafs alles Sulfat bis auf ca. 20 g in Karbonat übergeführt wurde. Dasselbe wurde ausgewaschen, in einem kleinen Überschufs von Salzsäure gelöst und die Lösung mit dem verbleibenden Sulfat eine Woche lang in Berührung gelassen. Hierauf wurde das Strontiumchlorid filtriert, in der Platinschale zur Trockne gebracht, abermals gelöst, filtriert, mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat behandelt, wieder filtriert und endlich durch ganz reines Ammoniumkarbonat³ in Karbonat übergeführt. Nach gründlichem Auswaschen wurde es in einer Platinschale in reiner Salpetersäure gelöst, zur Krystallisation gebracht, bei 150° getrocknet, umkrystallisiert, auf der Saugpumpe mit Alkohol gewaschen und in Lösung mit einem geringen Über-

¹ Vergl. S. 263.

² Erhalten aus reinstem Brombaryum, wiederholt destilliert. Vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 457; *Proc. Amer. Acad.* 28, 17.

³ Vergl. S. 263.

schufs von reinem Strontiumkarbonat eine Woche lang geschüttelt. Das Filtrat, das nunmehr reines Strontiumnitrat enthielt, wurde verdünnt, zum Sieden erhitzt und in feinem Strahl in eine in einer Platinschale siedenden Lösung von reinem Ammoniumoxalat eingetragen.¹ Das Strontiumoxalat wurde darauf auf dem Saugtrichter mit reinstem Wasser gewaschen, bis beim Kochen des Filtrates mit Natronlauge kein Ammoniak mehr nachweisbar war.² Das Salz wurde getrocknet, gepulvert, durch starkes Glühen in Karbonat übergeführt, mit äquivalenten Mengen reinsten Bromammoniums³ innig im Mörser gemengt und dann in einer Platinschale gelinde geglüht, bis kein Ammoniak mehr frei wurde. So wurde eine weisse durchsichtige Schmelze von 100 g Strontiumbromid erhalten, die in Wasser gelöst eine alkalische Lauge ergab. Diese wurde nach kurzem Kochen mit Schwefelsäure neutralisiert, von dem ausgefallenen Strontiumsulfat abfiltriert, auf ca. 120 ccm eingengt, mit 200 ccm absolutem Alkohol gemengt, einen Tag stehen gelassen und dann von dem Niederschlag, der neben Strontiumsulfaten die letzten Spuren von Baryumsulfat enthalten mußte, abfiltriert. Die Substanz wurde endlich dreimal aus Wasser umkrystallisiert und zu Analyse 10 verwendet; ein zweiter Ausschufs aus der reinsten Mutterlauge lieferte das Material zu Analyse 11.

Die quantitativen Analysen aller hier beschriebenen Proben ergaben ihre vollständige Identität.

Silber. — Für die zur Darstellung reinen Silbers befolgte Arbeitsweise sei auf die Arbeit über Baryum⁴ verwiesen. Einige Verbesserungen wurden angewendet bezüglich des zur Reduktion des Chlorsilbers zu Silber notwendigen Ätznatrons. Spuren von Eisen etc. waren durch einen starken galvanischen Strom, statt durch Schwefelwasserstoff, entfernt. Die elektrolytisch erhaltenen Silberkrystalle wurden meist auf Zuckerkohle oder Kalk in der Reduktionsflamme geschmolzen. Einmal (für Analyse 10) wurden sie in einem Kalkschiffchen in einem durch die SPRENGELSche Pumpe evakuierten engen Porzellanrohr im FLETCHER-Ofen erhitzt. Dieser war,

¹ Vergl. S. 263.

² NESSLERS Reagens gab zwar noch eine schwache Reaktion; da jedoch Spuren von Ammoniak leicht beim Glühen weggehen und der Oxalatniederschlag unangenehm zu behandeln ist, wurde nicht weiter ausgewaschen.

³ Vergl. S. 263.

⁴ Diese Zeitschr. 6, 98. *Proc. Amer. Acad.* 29, 64—65.

um das Rohr einführen zu können, rechtwinklig zu der Flamme mit zwei Löchern versehen. Er wurde langsam angeheizt, und nachdem das Silber geschmolzen war, wurden alle Öffnungen geschlossen, so daß das Rohr ganz allmählich erkaltete. Ein weites Glasrohr, das am einen Ende der Porzellanröhre angebracht war, diente zur Beobachtung der Schmelze.

Kohlensaures Ammon. — 1. Das gewöhnliche reine Ammoniumkarbonat des Handels wurde in Wasser gelöst und mit einem geringen Überschufs eines reinen Strontiumsalzes behandelt und filtriert. Hierdurch wurden sicherlich alle Beimengungen eliminiert, die bei einer vorläufigen Reinigung der Strontiumsalze — nur hierzu wurde dies Präparat verwendet — hinderlich sein konnten. 2. Bei den letzten Stadien der Reinigung der Strontiumpräparate wurde ein folgendermaßen gewonnenes Produkt angewendet. In einer Platinschale wurde reinstes Wasser mit Ammoniakgas¹ gesättigt und dann in diese Lösung reinste Kohlensäure eingeleitet. Letztere wurde aus Marmor und Salpetersäure entwickelt, durch mehrere Waschflaschen mit Wasser und durch ein 1 m langes, mit feuchten Glasperlen gefülltes Glasrohr geleitet.² Beide Gase wurden durch ein Platinrohr in die Flüssigkeit eingeleitet. Das Ammoniumkarbonat wird allerdings Ammine enthalten haben, die stets im käuflichen Ammoniak vorhanden sind; jedenfalls verflüchtigte es ohne jeden Rückstand und enthielt mithin keine Beimengung, die das Strontiumkarbonat verunreinigen konnte.

Oxalsaures Ammon. — Dargestellt aus reinstem verdünnten Ammoniak und reinster, mehrfach aus Salzsäure und Wasser umkrystallisierter Oxalsäure. Das Salz wurde zweimal in einer Platinschale umkrystallisiert; es war ganz chlofrei.

Bromammonium wurde in der bekannten Weise aus reinem im Platin dargestellten Ammoniak und nach STAS gereinigten Brom dargestellt. Durch einen geringen Überschufs der reinen weissen Substanz wurde aus einer Silberlösung, die 2.28616 g Ag enthielt, 3.97970 g AgBr gefällt. Hieraus ergibt sich das Verhältnis $\text{AgBr} : \text{Ag} = 100 : 57.4455$. STAS fand 57.445, mithin war die Substanz rein.

Bei diesen Versuchen wurde ein einfacher und bequemer Platin-kühler angewendet. Ein Platinrohr von 1 cm lichter Weite und ca.

¹ Durch Kochen aus dem konzentrierten Ammoniak des Handels entwickelt.

² Im Gas war spektroskopisch keine Spur von Calcium nachweisbar.

25 cm Länge ist von einem Kühlmantel umgeben und am einen Ende etwas gebogen und eingeschnürt. Der Hals eines Rundkolbens wird derart ausgezogen, daß das konische Ende des Platinrohrs hineinpaßt. Ist der Verschluss nicht ganz dicht, so kann derselbe durch eine Flüssigkeitsschicht, die nicht schnell verdunstet, wenn der Flaschenhals etwas lang ausgezogen ist, hergestellt werden. Beim Destillieren von Wasser kann die Dichtung durch reines Filtrierpapier erhöht werden. Dieser billige und handliche Apparat wurde bei allen Destillationen dieser Arbeit verwendet.

Soweit es angängig war, wurde stets, auch dort, wo es nicht besonders hervorgehoben ist, in Platingefäßen gearbeitet.

Analysenmethode.

Wie bei den Analysen von Brombaryum³ wurde sowohl das gefällte Bromsilber wie das daraus entstehende Silber bestimmt.

Die größte analytische Schwierigkeit bestand in der Gewinnung eines trockenen und neutralen Strontiumbromides. Das Salz, wie es bei den Vorversuchen und beim Brombaryum gemacht war, im Platintiegel zu glühen oder schmelzen, ging deshalb nicht an, weil es sich dabei bisweilen so zersetzte, daß bei der alkalimetrischen Korrektur Fehler von 0.2—0.3 mg auftraten.

Bessere Resultate ergaben einige Vorversuche, bei denen das Salz in einem Platinschiffchen im Stickstoffstrom geschmolzen wurde. Die auch hierbei noch auftretende geringe Zersetzung war offenbar auf eine Spur von Feuchtigkeit zurückzuführen, die bei 250—300° im Salz noch verblieben war. Daher wurde bei drei weiteren Versuchen (No. 13, 14, 15) reines trockenes Bromwasserstoffgas dem Stickstoff beigemischt. Wurde hierdurch nun auch jede Zersetzung ausgeschlossen, so trat dafür ein zweiter Übelstand auf: das Platinschiffchen, das vorher konstantes Gewicht behalten hatte,¹ wurde stark angegriffen und verlor bei einem Versuch (No. 15) über 0.2 mg, wobei das reine weiße Strontiumbromid eine bräunliche Farbe annahm. Um nun wiederum diesen Fehler zu eliminieren, wurden dem Gasgemisch kleine Mengen von Wasserstoff zugesetzt, welche die Dissoziation von Bromwasserstoffsäure verhinderten und

³ Diese Zeitschr. 3, 464. Proc. Amer. Acad. 28, 23.

¹ Das Gewicht des Schiffchens nach dem Schmelzen wurde bei der Abwägung der Substanz angewendet. Hätten sich nämlich beim Schmelzen Spuren von Platinbromid gebildet, so entstand daraus kein merklicher Fehler, da dieses beinahe so viel Silber ausfällt, wie das Strontiumsalz.

dadurch die Korrosion des Platinschiffchens verhüteten. So wurde nun ein reines, durchsichtig weisses, tadelloses Material erhalten. Die Analysen waren alle, mit Ausnahme von No. 13, 14 und 15, mit solchem Material ausgeführt.

Allerdings bedurfte man hierzu eines etwas komplizierten Apparates. Ein Gemisch von 6 Volumina reinem Stickstoff¹ und 1 Volumen Wasserstoff wurden aus einem Gasometer über rotglühendes Kupfer durch Chromschwefelsäure, konzentrierte alkalische Pyrogalllösung und über geschmolzenes Kaliumkarbonat in den Apparat zur Entwicklung von Bromwasserstoffsäure geleitet. Bei der ganzen Vorrichtung waren alle Kautschukverbindungen vermieden und die Schliffe durch syrupöse Phosphorsäure nach MORLEY oder durch federnde Glasröhren nach FINKENER gedichtet. Das Gasgemisch tritt zuerst in einen mit Brom beschickten Kolben, dann durch Asbest in einen zweiten mit rotem Phosphor und rauchender reiner Bromwasserstoffsäure gefüllten.² Das Gemisch von reinem, nur etwas feuchtem Bromwasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff wird nun durch chlor- und jodfreies Bromcalcium getrocknet und in die Hartglasröhre zum Erhitzen des Salzes eingeleitet. Diese muß sehr dicht in die aus weichem Glas gefertigte Zuleitungsröhre eingeschliffen sein, da hier die Anwendung von Phosphorsäure zur Dichtung nicht angebracht erscheint.

Das fein gepulverte, fast wasserfreie Material wird im Platinschiffchen vorsichtig in das Erhitzungsrohr eingeführt und bei 200° in einem Strom von reiner Luft weiter vorgetrocknet. Darauf wurde der Gasentwicklungsapparat vorgelegt und unter Schliessen des Quetschhahnes *A* das Gasgemisch eingeleitet. Sowie alle Luft ausgetrieben war, wurde das Schiffchen allmählich bis zur Rotglut erhitzt, bis das Bromid ganz geschmolzen war. Dann wurde die Temperatur bis etwas unter 600° herabgemindert und ein etwaiger Überschufs von Bromwasserstoff durch einen Strom von trockenem Stickstoff und Wasserstoff³ ausgetrieben.

¹ Dargestellt durch Überleiten von Luft und Ammoniak über rotglühendes Kupfer.

² Brom und Bromwasserstoffsäure waren vorher in der üblichen Weise auf ihre Reinheit geprüft, der rote Phosphor war gepulvert und oft mit reinem Wasser gewaschen, um ihn von Chlor zu befreien.

³ Wurde der Quetschhahn *A* (vergl. die Abbildung 1) geöffnet, so strömte das zugeführte Gasgemisch nicht mehr durch die Kolben, sondern passierte den kürzeren Weg durch die obere Glasröhre direkt in das Erhitzungsrohr.

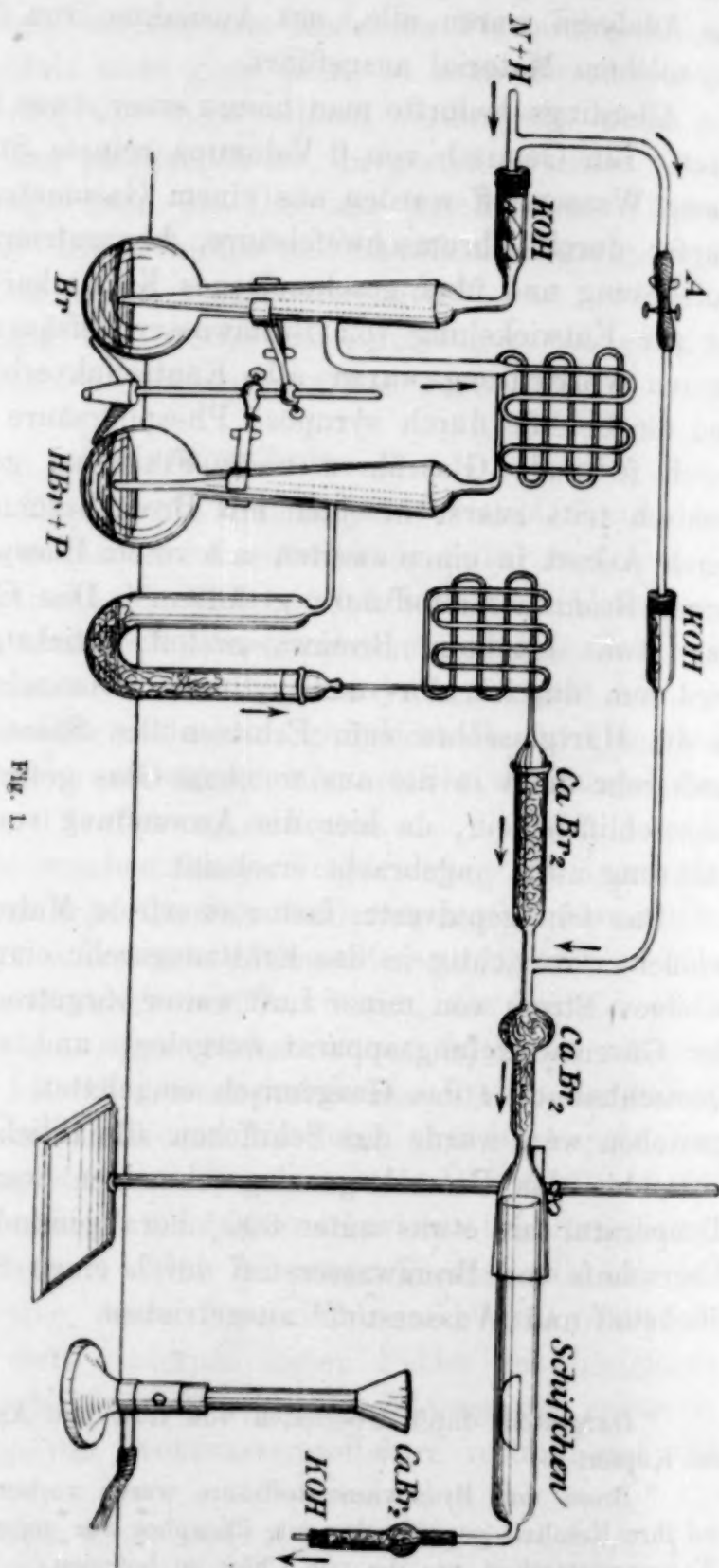


Fig. 1.



Fig. 2.

sch
Bei
Glä
Ex
tun
neh
aus
wer
ihre
zen
bild

rohr
das
sofo
stab
sche
Luft
weic
das
Exs
cato
App
Wäg

ausg
wer
wen
die
weit

gelö
üblic
Stro
Tieg

Das noch fast rotglühende Schiffchen wurde nun möglichst schnell in ein Wägegläschen gebracht, in dem es erkalten konnte. Bei den Vorversuchen (sowie bei Analyse 13 und 14) wurde dies Gläschen geschlossen gehalten und erkaltete in einem gewöhnlichen Exsiccator. Für die Folge wurde jedoch eine verbesserte Vorrichtung verwendet. Eine weite Glasröhre, die das Wägegläschen aufnehmen konnte, wurde auf der einen Seite zu einer engen Röhre ausgezogen, die durch einen eingeschliffenen Glasstopfen geschlossen werden konnte. Die andere Seite ging etwas konisch zu und war ihrerseits in eine Glaskappe eingeschliffen, an der ein mit geschmolzener Pottasche gefülltes Trockenrohr angesetzt war (vergl. die Abbildung 2).

Zunächst wurde der Stopfen des Wägeglasses in das Trockenrohr gelegt; dann wurde das heiße Schiffchen möglichst schnell in das auf einem Glasgestell liegende Wägeglas gebracht und beide sofort vermöge eines in der Glaskappe eingeschmolzenen Glasstabes in das einen Augenblick geöffnete Exsiccatorrohr eingeschoben. Das offene Wägeglas wurde nunmehr in einem trockenen Luftstrom beliebig lange auf eine Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes des leicht schmelzbaren Glases erhitzt. Sollte das Wägeglas geschlossen werden, so liefs man durch Heben des Exsiccatorrohres den Stopfen in das Wägeglas gleiten, die Exsiccatorröhre wurde geschlossen und vor dem Wägen liefs man den Apparat mindestens 4 Stunden im Wägeraum erkalten. Vor dem Wägen wurde der Stopfen des Wägeglasses gelöst.

Im übrigen wurden die Analysen ganz wie beim Baryumsalze ausgeführt;¹ demgemäfs sei jetzt nur darauf verwiesen, und es werden im folgenden nur dann besondere Bemerkungen gemacht, wenn von den dortigen Angaben abgewichen ist. Zwei Analysen, die durch offenbare Fehler unbrauchbar gemacht wurden, sind nicht weiter berücksichtigt worden.

Verhältnis von Silber zu Strontiumbromid.

Erste Reihe. — Ein geringer Überschufs von Silber wurde gelöst, mit mehr wie hundertmal soviel Wasser verdünnt und wie üblich in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen mit dem Strontiumbromid geschüttelt. Der Niederschlag wurde im Gooch-Tiegel gesammelt, der Überschufs von Silber im eingeengten Filtrat

¹ Diese Zeitschr. 3, 464. Proc. Amer. Acad. 28, 24.

und Waschwasser nach VOLHARD¹ titriert. Die Differenz zwischen dem gefundenen und angewendeten ergibt das durch Strontiumbromid gebundene Silber. Die Resultate sind nicht befriedigend, wahrscheinlich weil der Überschuss des angewendeten Silbers zu gering ist.

Zweite Reihe. — Hier wurde nach ABRAHALL,² unter Anwendung sehr verdünnter Silber- und Bromwasserstofflösung, titriert. Die Resultate sind vertrauenswürdiger als die der ersten Reihe. Einige Male wurde das Strontiumbromid erst nach dieser Methode analysiert, dann ein Überschuss von Silbernitrat zugesetzt und nach der ersten Methode gearbeitet.

Dritte Reihe. — Nach STAS³ ist Silberbromid ganz unlöslich in Wasser; nach GOODWIN⁴ ist es sehr wenig löslich; nach KOHLRAUSCH und ROSE⁵ jedoch löst es sich bis zu 0.3 mg pro Liter. Wie die Löslichkeit des Silberchlorides außerordentlich von der Dauer des Schüttelns abhängig ist, so können möglicherweise hier ähnliche Verhältnisse obwalten, und KOHLRAUSCH und ROSE haben vielleicht ihre Niederschläge nicht so anhaltend geschüttelt wie STAS. Bei den vorliegenden Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß reinstes Bromsilber ein Filtrat lieferte, das sowohl mit Silber wie mit Bromwasserstoff eine sehr schwache Opalescenz ergab; diese Erscheinung nahm bei lang anhaltendem Schütteln ab. Hierauf beruht eine neue Bestimmungsmethode in dieser Reihe. Es wurde etwas weniger Silber als zur vollständigen Fällung notwendig war, zum Strontiumbromid zugesetzt und eine sehr verdünnte titrierte Silbernitratlösung (1 ccm = 1 mg Ag) eingetropft, bis zwei äquivalente Lösungen von Silber- und Bromwasserstoffsäure gleich starke Opalescenz in zwei gleichen abpipettierten Teilen der überstehenden Lösung hervorbrachten. Da die Opalescenz so schwach war, daß man sie nur schwierig mit bloßem Auge unterscheiden konnte, wurde hierzu ein Apparat „Nephelometer“ konstruiert. Zwei Reagenzgläser von 30 ccm Inhalt sind in einem Holzrahmen so angeordnet, daß die oberen 2 cm verdunkelt sind. Die Fußenden der Röhren sind in zwei größere runde Röhren, die Wasser ent-

¹ Diese Zeitschr. 6, 101, 106. Proc. Amer. Acad. 29, 66.

² Diese Zeitschr. 3, 464. Proc. Amer. Acad. 28, 24.

³ Mem. de l'Acad. Belg. 43. Part II. Introduction.

⁴ Zeitsch. phys. Chem. 13, 645.

⁵ Zeitschr. phys. Chem. 12, 234.

halten, eingepaßt und sind mit cylindrischen, fest schließenden, nach oben und unten auf einer Skala verschiebbaren Blenden versehen. Alle diese Vorkehrungen sollen nur die Lichtbrechung vom Meniscus oben und dem gebogenen Glasboden unten an den Röhren beseitigen. Die beiden Röhren sind etwas gegen einander geneigt, so daß das Auge in einer Entfernung von 15 cm direkt in beide hineinsieht, ohne seine Stellung zu ändern. Mit klarem Wasser gefüllt erscheinen die Röhren selbst im stärksten Lichte ganz blank; ein sehr geringer, mit bloßem Auge kaum wahrnehmbarer Niederschlag jedoch bringt eine sehr deutliche Trübung hervor. Indem man nun die Blenden beider Röhren verschiebt, kann man, falls sie verschieden starke Niederschläge enthalten, in beiden das Bild einer gleichen Trübung erhalten, da natürlich die Stärke der Opalescenz von der Dicke der belichteten Schicht abhängt. Demnach ist die Menge des Niederschlages der Länge dieser Schichten umgekehrt proportional. Für die Genauigkeit der Methode geben die folgenden Versuchsreihen die Belege. Bei beiden Versuchen wurde die Blende des einen Rohres auf 10 cm eingestellt und die des anderen verschoben, bis gleiche Trübung erzielt war.

I. Das eine Rohr enthielt 0.010 mg Ag, das andere 0.0125 mg,¹ beide wurden auf 25 ccm verdünnt und dann mit je 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal Salzsäure versetzt. Die Trübung wurde nach gründlichem Durchschütteln und kurzem Stehen bestimmt.

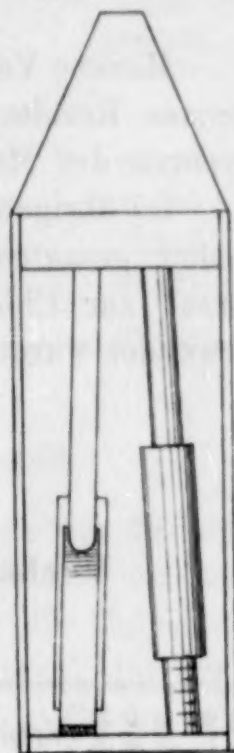


Fig. 3.

Höhe der Säulen bei gleicher Trübung.

Konz. Lösung.	Verd. Lösung.
8.7 ccm	10.0 ccm
7.9 „	10.0 „
6.9 „	10.0 „
7.6 „	10.0 „
8.4 „	10.0 „
8.6 „	10.0 „
8.9 „	10.0 „
Gefunden: 8.1 ccm	10.0 ccm
Berechnet: 8.0 „	10.0 „

¹ Durch eine sehr verdünnte Maßflüssigkeit bestimmt.

II. Die eine Röhre enthielt 0.025 mg Ag, die zweite Röhre 0.0225 mg Ag.

Konz. Lösung.	Verd. Lösung.
8.8 ccm	10.0 ccm
8.9 "	10.0 "
8.2 "	10.0 "
9.5 "	10.0 "
8.9 "	10.0 "
8.7 "	10.0 "
8.9 "	10.0 "
9.4 "	10.0 "
Gefunden: 8.9 ccm	10.0 ccm
Berechnet: 9.0 "	10.0 "

Manche Versuchsreihen ergaben noch genauere, andere weniger genaue Resultate; doch genügen diese Beispiele, um die Fehlergrenzen der Methode klarzulegen.

Im übrigen ist die Ausführung der Analysenmethode nach dem bisher gesagten klar. Die Arbeitsweise ist ähnlich wie sie von STAS¹ zur Chlorbestimmung in seiner dritten Versuchsreihe angewendet wurde, nur, daß hier die Opalescenz viel schwächer ist.

Analysenresultate:

Verhältnis von Strontiumbromid zu Silber.

Erste Reihe: VOLHARDS Methode.

No. der Analyse	No. des Analysenmaterials	SrBr ₂ angewandt in g	Ag angewandt in g	Ag Überschufs in mg	Ag verbraucht in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{\text{Ag}_2}$	Atomgewicht von Sr
1	III.	1.49962	1.30893	1.38	1.30755	114.689	87.658
2	III.	2.41225	2.10494	1.43	2.10351	114.677	87.633
3	III.	2.56153	2.23529	1.72	2.23357	114.683	87.645
4	V.	6.15663	5.3686	0.2	5.3684	114.683	87.644
		12.63003			11.01303	114.683	87.644

¹ Diese Zeitschr. 6, 122. Proc. Amer. Acad. 29, 86.

Zweite Reihe: ABRAHALLS Methode.

No. der Analyse	No. des Analysen-materials	SrBr ₂ angewandt in g	Ag verbraucht in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{\text{Ag}_2}$	Atomgewicht von Sr
5	III.	1.49962	1.30762	114.683	87.645
6	III.	2.41225	2.10322	114.693	87.667
7	III.	5.24727	4.57502	114.694	87.668
8	V.	6.15663	5.3680	114.691	87.663
		15.31577	13.35386	114.692	87.663

Dritte Reihe: Neue Methode.

No. der Analyse	No. des Analysen-materials	SrBr ₂ angewandt in g	Ag verbraucht in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{\text{Ag}_2}$	Atomgewicht von Sr
9	IV.	2.9172	2.5434	114.697	87.675
10	VI.	3.8946	3.3957	114.692	87.665
11	VI.	4.5426	3.9607	114.692	87.664
12	III.	5.2473	4.5750	114.695	87.671
		16.6017	14.4748	114.694	87.668

Verhältnis von Bromsilber zu Strontiumbromid.

Auch bei vielen von den vorigen Analysen wurde das bei der Zersetzung ausgefällte Bromsilber gewogen. Stets wurde ein geringer Überschufs von Silbernitrat angewendet, um die Unlöslichkeit des Bromsilbers zu erhöhen. Die geringen Spuren, die etwa beim Auswaschen in Lösung gehen konnten, wurden nicht berücksichtigt. Die Niederschläge wurden im GOOCH-Tiegel gesammelt; die Spuren Asbest (0.04—0.2 mg), die mit durchgerissen waren, wurden auf einem kleinen aschenfreien Filter filtriert, für sich verbrannt und ihr Gewicht zu dem des Niederschlages zugerechnet. Abgezogen wurde der Glühverlust beim vorsichtigen Schmelzen des Niederschlages im bedeckten Porzellantiegel. Bezüglich des Dunkelraumes, in dem diese Versuche ausgeführt wurden, und mancher anderer Vorsichtsmafsregeln sei auf die früheren Abhandlungen verwiesen.¹

¹ Diese Zeitschr. 3, 464; 6, 110. Proc. Amer. Acad. 28, 24; 29, 74.

Analysenresultate.

Erste Reihe.

No. der Analyse	No. des Analysenmaterials	SrBr ₂ angewandt in g	AgBr gefunden in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{2\text{AgBr}}$	Atomgewicht von Sr
13	I.	1.6086	2.4415	65.886	87.669
14	II.	1.8817	2.8561	65.884	87.662
15	III.	4.5681	6.9337	65.883	87.657
		8.0584	12.2313	65.8834	87.660

Zweite Reihe.

No. der Analyse	No. des Analysenmaterials	SrBr ₂ angewandt in g	AgBr gefunden in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{2\text{AgBr}}$	Atomgewicht von Sr
16	III.	1.49962	2.27625	65.881	87.652
17	III.	2.41225	3.66140	65.883	87.660
18	III.	2.56153	3.88776	65.887	87.674
19	V.	6.15663	9.34497	65.882	87.654
		12.63003	19.17038	65.883	87.659

Gesamtresultate.

$$O = 16.000.$$

				Atomgewichte von Sr
I.	2Ag : SrBr ₂	Erste Reihe	. .	87.644
II.	" "	Zweite	" . .	87.663
III.	" "	Dritte	" . .	87.668
IV.	2AgBr : SrBr ₂	Erste	" . .	87.660
V.	" "	Zweite	" . .	87.659

$$\text{Mittel} = 87.659$$

$$\text{Mittel ohne No. 1} = 87.663$$

Der letzte Mittelwert ist wahrscheinlich der genaueste.

Die Analysen von Strontiumchlorid sind schon in Angriff genommen, und zeigen einige Vorversuche bereits, daß die hier gefundenen Werte keinesfalls zu hoch sind. Es stellt sich also gegenwärtig:

Für O = 16.00 . . . Sr = 87.66.

„ O = 15.96 . . . Sr = 87.44.

„ O = 15.88 . . . Sr = 87.01.

Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge Mass. U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1894.

Über die Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen.

Von

F. FOERSTER.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit 2 Abbildungen im Text.

1. Einleitung.

Chemische Untersuchungen über die Vorgänge beim Härten des Stahles ließen es in erster Linie erwünscht erscheinen, die Zuverlässigkeit der zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen dienenden Verfahren einer Beurteilung zu unterziehen. Da dies nach den betreffenden in der neuesten Litteratur vorhandenen Angaben nicht mit genügender Sicherheit geschehen konnte, so erwies sich eine besondere Untersuchung in der genannten Richtung als notwendig. Ihre Ergebnisse sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Je mehr sich die Eisentechnik vervollkommen hat, um so höher sind die Ansprüche geworden, welche sie in Bezug auf Genauigkeit und Sicherheit der Ergebnisse und gleichzeitig auf Schnelligkeit in der Ausführung an die Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen machen mußte. Im Laufe der Zeit sind sehr viele Verfahren, bezw. Vorschriften für die Ausführung einzelner Verfahren von den Chemikern angegeben worden, um dem genannten Ziele möglichst nahe zu kommen.

Da aber durch die große Anzahl der gemachten Vorschläge die Sicherheit der bald in der einen, bald in der anderen Weise erhaltenen Ergebnisse keineswegs erhöht wurde, erließ vor einiger Zeit der Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes ein Preisausschreiben zum Zweck einer kritischen Sichtung der für die Ausführung der Kohlenstoffbestimmung im Eisen gemachten Vorschläge. Dieser Anregung verdanken wir drei sehr wertvolle und eingehende Arbeiten von LEDEBUR,¹ GÖTTIG² und HEMPEL.³

¹ *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes* (1893) S. 280.

² Ebenda (1893) S. 321.

³ Ebenda (1893) S. 460.

Diese Forscher kommen zu dem übereinstimmenden Ergebnis, daß die gebräuchlichsten Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen bei richtiger Ausführung gleich genaue und sichere Ergebnisse liefern. Das BERZELIUSsche, von PEARSE und GREATH und von ULLGREEN verbesserte Kupferammoniumchloridverfahren, das BERZELIUS-WÖHLERSche Chlorverfahren, das WEYLsche Verfahren, bei welchem das Eisen als Anode durch einen schwachen, galvanischen Strom gelöst und der dabei hinterbleibende Rückstand verbrannt wird, und schließlich das Chromsäureverfahren erwiesen sich, was die Schärfe der damit zu erlangenden Ergebnisse betrifft, einander gleichwertig. LEDEBUR zeigte außerdem, daß auch das EGGERTZsche kolorimetrische Verfahren richtige Werte für den Kohlenstoffgehalt des Stahles und Flußeisens zu geben vermag, wenn die hierbei mit einander verglichenen Eisensorten auf die gleiche Art gekühlt waren. Dies Verfahren besitzt daher zwar nicht die allgemeine Anwendbarkeit der übrigen genannten, es ist aber besonders wegen seiner schnellen Ausführbarkeit für die Betriebskontrolle in hohem Maße geeignet. Unter den übrigen Verfahren nimmt in Bezug auf Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ausführung dasjenige, bei welchem die Eisenprobe mit Chromschwefelsäure verbrannt wird, weitaus die erste Stelle ein, so daß ihm die genannten Forscher übereinstimmend den Vorzug geben.

Dieses im Wesen so einfache Verfahren wird dadurch etwas schwieriger ausführbar, daß bei der Einwirkung von Chromschwefelsäure auf kohlenstoffhaltiges Eisen neben Kohlensäure stets in nicht unerheblichem Maße auch Kohlenwasserstoffe entweichen. Ihre Menge kann, was besonders CORLEIS¹ eingehend nachgewiesen hat, vermindert werden, wenn man der Chromschwefelsäure Kupfersulfat hinzufügt. Die auch dann noch der Kohlensäure beigemischten Kohlenwasserstoffe verbrennt man, indem man die im Zersetzungskolben entwickelten Gase, in welchen sich auch reichliche Mengen von Sauerstoff finden, durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd oder eine glühende Platinkapillare hindurchleitet. Derartig wird bei den von LEDEBUR und GÖTTIG empfohlenen Ausführungsweisen des Chromsäureverfahrens gearbeitet.

HEMPEL geht von der Beobachtung aus, daß, wenn kohlenstoffhaltiges Eisen bei Gegenwart von etwas Quecksilber von viel überschüssiger Chromschwefelsäure angegriffen wird, Kohlenwasserstoffe

¹ *Stahl und Eisen* (1894) 581.

nicht oder in ganz untergeordneter Menge entstehen; er sammelt die sich entwickelnden Gase, Kohlensäure und Sauerstoff, in einer Gasbürette über Quecksilber auf und analysiert sie. Dieser schon von einer Anzahl anderer Forscher betretene Weg, das Chromsäureverfahren zu einem gasvolumetrischen zu machen, dessen hoher Wert zumal für die Analyse der kohlenstoffärmsten Eisensorten auf der Hand liegt, lieferte so lange etwas zu niedrige Ergebnisse, als die Zersetzung der Eisenproben bei Gegenwart von Kupfersulfat geschah. HEMPEL jedoch zeigte, daß man nach seinem Verfahren, bei welchem offenbar das in Lösung gehende Quecksilbersulfat, die Wirkung des Kupfersulfates übertreffend, die Bildung von Kohlenwasserstoffen ganz hinten an hält, zu Ergebnissen gelangt, welche mit den nach anderen bewährten Verfahren gewonnenen aufs beste übereinstimmen, und daß man dabei diese Ergebnisse auf sehr einfache und schnelle Weise erhält.

Die Vorzüge des Chromsäureverfahrens sind neuerdings auch von CORLEIS¹ hervorgehoben worden, welcher im Auftrage des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute Untersuchungen anstellte, um die geeignetste Ausführungsart des Chromsäureverfahrens zu ermitteln. Er arbeitet mit einer besonders handlichen Form des Zersetzungskolbens, verbrennt hierin die Eisenprobe bei Gegenwart von Kupfersulfatlösung mit einem sehr großen Überschufs von Chromsäure und Schwefelsäure und leitet die entweichenden Gase durch ein kurzes, mit Kupferoxyd oder Platinasbest beschicktes, glühendes Rohr, um alsdann die Kohlensäure mit Natronkalk aufzufangen. Bleibt das Verbrennungsrohr weg, so erleidet man im Durchschnitt einen Verlust von 2% des vorhandenen Kohlenstoffes, und für die Zwecke der Technik genügt es dann meist, diesem Umstande durch Anbringen einer Korrektur an dem erhaltenen Analysenergebnis Rechnung zu tragen.²

Neben dem Chromsäureverfahren kennt man als ein solches, bei welchem der Kohlenstoff des Eisens unmittelbar in Kohlensäure übergeführt wird, ohne erst vom Eisen getrennt werden zu müssen,

¹ *Stahl und Eisen* (1894) 581.

² Im Anschluß an die Arbeit von CORLEIS wird von GERSTNER (*Stahl und Eisen*, 1894) ein zur Zersetzung des Eisens mit Chromschwefelsäure bequemer Apparat beschrieben; auch eine Mitteilung von H. KOCH (*Chem.-Ztg.* 18, 485) bezieht sich auf einen solchen.

noch dasjenige der Verbrennung des Eisens auf trockenem Wege;¹ dieses hat REGNAULT schon angewandt, indem er das Eisen zum Zweck der Bestimmung seines Kohlenstoffgehaltes mit Bleichromat gemischt erhitzte. So zweckmäfsig ein solches Verfahren seinem Wesen nach erscheint, so waren doch bis vor kurzem die damit gemachten Erfahrungen höchst ungünstige. Auch LEDEBUR, GÖTTIG und HEMPEL haben diese bestätigt, indem sie fanden, dafs beim Verbrennen des Eisens mit Bleichromat oder ähnlichen Oxydationsmitteln nach der bei der gewöhnlichen Elementaranalyse angewandten Arbeitsweise stets erheblich niedrigere Ergebnisse gefunden wurden, als nach allen übrigen Verfahren.

Etwa zur gleichen Zeit, zu welcher die Arbeiten dieser Forscher erschienen, veröffentlichte R. LORENZ² Versuchsergebnisse, welche darthaten, dafs die genannten Misserfolge nur darauf zurückzuführen seien, dafs man bei zu niedrigen Temperaturen gearbeitet habe, dafs aber bei Weifsglut die Verbrennung des Eisens mit Bleichromat eine vollständige sei. Dabei gelangte er zu dem überraschenden Befunde, dafs man durch Verbrennung des Eisens auf trockenem Wege etwas höhere Kohlenstoffzahlen findet, als nach den bisher üblichen Verfahren. Von diesen zog er besonders das Kupferammoniumchloridverfahren und das Chlorverfahren zum Vergleiche heran, während er mit dem Chromsäureverfahren keine eingehenden Versuche anstellte.

Dieser Befund von LORENZ machte die bisher erhaltenen Bestimmungen des Kohlenstoffes im Eisen und mancherlei darauf begründete Erfahrungen unsicher. Es erschienen daher weitere Versuche in der von LORENZ eingeschlagenen Richtung nicht unwichtig, und deshalb habe ich in einer Anzahl von Eisensorten durch Verbrennen mit Bleichromat bei hoher Temperatur den Kohlenstoffgehalt bestimmt und die erhaltenen Werte mit den nach dem Chromsäureverfahren gewonnenen verglichen.

2. Der zu den Versuchen angewandte Ofen.

LORENZ hat seine Versuche in einem besonders eingerichteten Verbrennungsofen vorgenommen und hat hierin Porzellanrohre auf

¹ Ein Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen auf trockenem Wege ist kürzlich auch von O. PETTERSON und A. SMITT (*Diese Zeitschr.* 4, 305 und *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 32, 385) angegeben worden; es wird dabei das Eisen durch geschmolzenes Kaliumbisulfat zersetzt. Analysen nach demselben habe ich nicht ausgeführt, da es keinerlei Vorteile bieten dürfte.

² *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1893) 313, 395, 411 und 635.

Weißglut erhitzt, indem er das Gas durch Preßluft von zwei Atmosphären Spannung verbrannte. Da mir einerseits keine Preßluftanlage zur Verfügung stand, und ich auch andererseits die Anwendung der teuren Porzellanrohre vermeiden wollte, bin ich etwas anders als LORENZ verfahren und habe die Verbrennung des Eisens mit Bleichromat in kleinen Porzellanretorten vorgenommen. Die Erhitzung derselben geschah durch Leuchtgas in einem Ofen,¹ dessen Einrichtung und Abmessungen aus der Abbildung 1 zu ersehen sind. Er ruht auf einer durch einen starken eisernen Dreifuß getragenen

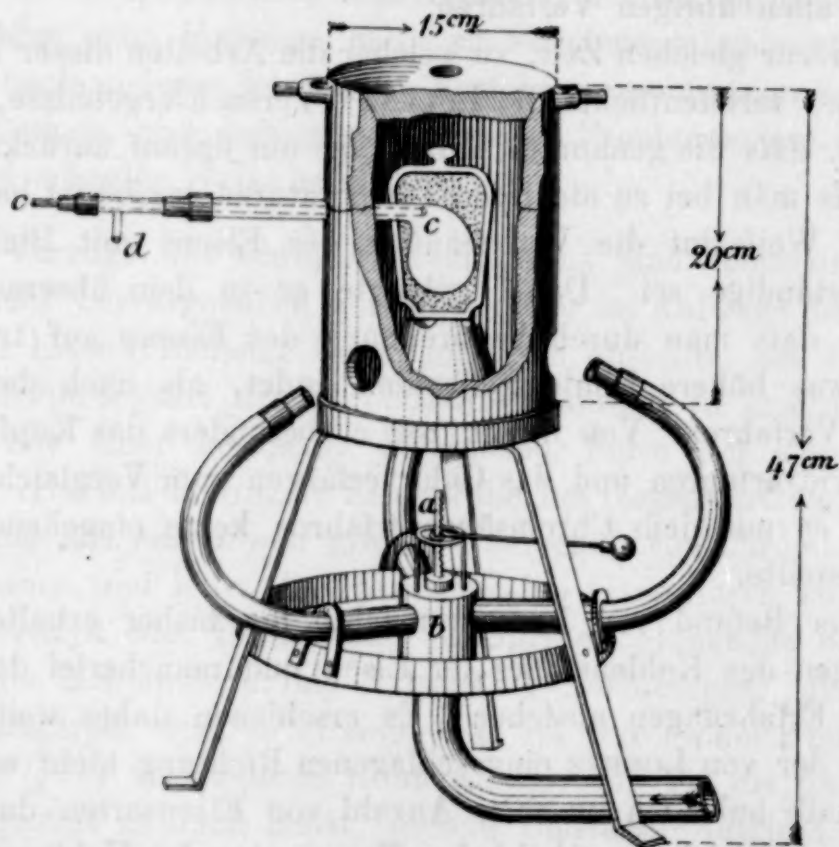


Abbildung 1.

Asbestplatte, und besteht aus Chamotte. An seinen senkrechten Wänden ist er von Eisenblech umgeben, sein oberer Teil läßt sich an Griffen abheben.

Die Heizgase gehen zunächst durch das Hauptbrennerrohr, welches durch ein mittels der Zahnstange *a* auf und ab zu bewegendes Kegelventil verschlossen werden kann. Durch dieses treten die

¹ Derselbe wurde unter Mitwirkung des Vorstehers der mechanischen Werkstatt der Reichsanstalt, des Herrn FRANC VON LICHTENSTEIN, hergestellt.

Gase in eine Kammer *b*, welche nach drei Seiten kurze (in der Zeichnung fortgelassene) Ansatzstutzen trägt; in diese sind die halbkreisförmig aufwärts steigenden eigentlichen Brennerrohre eingeschraubt.

Die Erhitzung des Ofens geschah in einer von P. MUNSCHIED in der königlichen Münze eingeführten und seither auch in der Reichsanstalt häufig benutzten Weise,¹ indem in einem kleinen Ventilator das zur Verbrennung gelangende Leuchtgas mit der nötigen Luftmenge gemischt und mit dieser zusammen dann von ihm in die Brenner geblasen wurde. Ein Zurückschlagen der Flammen in die mit dem explosiven Gasmisch gefüllten Brenner hat keine nennenswerte Gefahr im Gefolge und läßt sich im übrigen bei geeigneter Bedienung des Ventilators leicht vermeiden. Diesen trieb ich mittels Schnurlaufs durch einen (von der Firma SIEMENS & HALSKE bezogenen) viertelpferdigen Elektromotor an, auf dessen Axe eine hölzerne Tribscheibe von 18 cm Durchmesser befestigt wurde. Setzte man den Elektromotor in schnellste Umdrehung, so konnte bei richtiger Regelung von Gas- und Luftzufuhr der Ofen auf helle Weißglut erhitzt werden; brachte man einen Tiegel mit mehreren hundert Gramm recht reinen Würfelnickels in den Ofen, so war dieses etwa 20 Minuten nach Entzündung des Gases vollkommen geschmolzen. Ein Schmiedeeisen mit 0,07% C zu schmelzen, gelang jedoch auch bei zweistündiger Erhitzung auf die höchste, bei der beschriebenen Versuchsanordnung zu erreichende Temperatur nicht. Diese dürfte in der Nähe von 1500° liegen, da Nickel bei etwa 1490° schmilzt.

Im übrigen kann man auch bei einiger Übung durch geeignete gleichzeitige Regelung von Gas- und Luftzufuhr sowie der Geschwindigkeit des Ventilators im Ofen auf längere Zeit eine beliebige Temperatur zwischen dunkler Rotglut und heller Gelbglut erzeugen; die feinere Einstellung besorgt man mit dem Kegelventil. Handelt es sich nur darum, höchstens beginnende Weißglut zu erzielen, so genügt auch der Druck der Wasserleitung (3,5 Atmosphären, Stärke des Strahles 2 mm), um mit Hilfe des im Ventilatorgehäuse vorhandenen Stofsrädchens dem Ventilator die nötige Geschwindigkeit zu erteilen.

Zur Gaszufuhr reicht für die Erzielung von Temperaturen bis zur Schmelzhitze des Kupfers ein gewöhnlicher 13-mm-Hahn aus,

¹ Vereinsbl. d. deutsch. Ges. f. Mechanik und Optik 1, 3.

und zur Erzeugung von Nickelschmelzhitze im Ofen ist die dreifache Gasmenge nötig.¹

3. Ausführung des Verfahrens bei der Verbrennung des Eisens mit Bleichromat.

a) Verbrennung fein verteilter Eisenproben.

In dem soeben beschriebenen Ofen wurde nun das Eisen auf folgende Weise mit chromsaurem Blei verbrannt. Die zu analysierende, in Gestalt eines Pulvers oder von Bohr- und Drehspänen vorliegende Eisenprobe, von welcher je nach ihrem Kohlenstoffgehalt 1—3 g angewandt wurden, ward, mit 30—50 g des vorher sorgfältig ausgeglühten Bleichromats gemischt, in eine etwa 50 ccm fassende Porzellanretorte eingetragen. Um zu verhindern, daß das bei der Verbrennung sich bildende Bleioxyd bei der hohen Temperatur das Porzellan durchfrisst, mußte die Wand und zumal der Boden der Retorte eine hinreichende Stärke besitzen. Die von mir angewandten Retorten waren am Boden 5 mm dick, und die Wände verjüngten sich nach oben zu einer Stärke von 2—3 mm; der Hals der Retorte, welcher seiner ganzen Länge (21 cm) nach die lichte Weite von 1 cm hatte, war an der Mündung zur leichteren Aufnahme von Kautschukverbindungen glasiert. Die Retorten wurden von der Berliner Königlichen Porzellanmanufaktur hergestellt.

Nach geschעהener Beschickung wurde die Retorte, in einem geeignet geformten Tiegel² aus Graphitthon in feinen Quarzsand eingebettet, in den Ofen gebracht. Der Tiegel trug einen ringförmigen, mit einem Deckel zu verschließenden Aufsatz, in dessen Wand ein Einschnitt gefeilt wurde, um den Hals der Retorte hindurchtreten zu lassen. Dieser wurde durch eine in der Wand des Ofens zwischen seinem oberen und unteren Teil ausgesparte Öffnung ins Freie geführt; einige über ihn gestreifte Platten von Asbestpappe hielten die Strahlung des Ofens so vollkommen zurück, daß die Mündung des Retortenhalses sich nur unerheblich erwärmte.

Die Verbindung der letzteren mit den weiteren Teilen des Apparates ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Durch das thönerne Pfeifenrohr *cc* konnte trockene kohlensäurefreie Luft in die Retorte geleitet werden. Das Rohr *d* führte zu den Absorptionsapparaten.

¹ Bei der Aufstellung des Ofens und bei seiner Bedienung hat Herr R. SCHWIRKUS mich in sehr geschickter und sachkundiger Weise unterstützt.

² Diese Tiegel und die zugehörigen Aufsätze wurden der Reichsanstalt von LUDWIG RAUM in Nürnberg geliefert.

Zwischen diesen und der Retorte wurde, entsprechend den Angaben von LORENZ, ein in einem kleinen Ofen ruhendes kurzes Verbrennungsrohr eingeschaltet. Dieses habe ich aber nicht, wie LORENZ, mit Kupferoxyd, sondern mit Bleichromat beschickt, da ich im Bleichromat des Handels stets kleine Mengen von Bleisulfat fand, welche bei der der Retorte zu gebenden hohen Temperatur schweflige Säure entwickeln. Streicht diese dann über das nur rotglühende Bleichromat im Verbrennungsrohr, so wird sie gänzlich zurückgehalten, während Kupferoxyd, wie man aus den Erfahrungen bei der Elementaranalyse weiß, diese Wirkung nicht in gleich vollkommener Weise auszuüben vermag.

Die Absorption der Kohlensäure geschah nach Trocknung durch Chlorcalcium in der bei der Elementaranalyse üblichen Weise im Kaliapparat. Häufig habe ich auch, doch ohne daß dies die erhaltenen Ergebnisse beeinflusste, die von LEDEBUR¹ empfohlene Anordnung benutzt, bei welcher der Kaliapparat sich zwischen zwei mit Schwefelsäure beschickten Absorptionsgefäßen befindet. Von der Anwendung von Natronkalkröhren habe ich Abstand genommen, da sie die mir wünschenswert erscheinende Überwachung des Vorganges nicht hinreichend zuließen. An die Absorptionsapparate konnte ein Aspirator angeschlossen werden.

Mit letzterem wurde nun, sobald der Apparat zusammengestellt war, durch diesen etwa 1 l kohlensäurefreier Luft in mäsig schnellem Strome hindurchgesaugt, während der Kaliapparat gewogen wurde. Nachdem dieser dann eingeschaltet und die Verbindung des Rohres *c* mit den vorgelegten Kaliröhren abgeschlossen war, wurden die Flammen unter dem Verbrennungsrohr und im Schmelzofen angezündet. Die Hitze in letzterem wurde allmählich bis zum Beginn der Kohlensäureentwicklung gesteigert, welche je nach den Umständen bei dunkler oder bei hellerer Rotglut eintritt, und dann so geregelt, daß die Verbrennung einen regelmässigen, nicht zu schnellen Verlauf nimmt. Läßt die Gasentwicklung nach, so steigert man die Hitze im Ofen weiter bis auf helle Gelbglut; dabei tritt infolge der Zersetzung des überschüssigen Bleichromats ein ziemlich lebhafter Sauerstoffstrom durch den Apparat. Nach etwa 10 Minuten erteilt man, um die Verbrennung des Eisens vollständig zu machen, dem Ventilator die größtmögliche Geschwindigkeit, indem man gleichzeitig Gas- und Luftzufuhr entsprechend regelt, und hält den Ofen etwa

¹ a. a. O. S. 289.

eine Viertelstunde auf hellster Weißglut. Schliesslich saugt man wieder mittels des Aspirators 1—2 l kohlensäurefreier Luft durch den Apparat, während man die Hitze im Ofen bei allmählich verlangsamtem Gange des Ventilators nach und nach vermindert. Endlich wägt man den Kaliapparat aufs neue. Die ganze Dauer einer derartigen Kohlenstoffbestimmung beläuft sich auf höchstens drei Stunden.

Dafs in der beschriebenen Versuchsanordnung keine nennenswerte Fehlerquelle lag, wurde durch einen blinden Versuch dargethan.

Mit den Erfahrungen von LORENZ stimmen die meinen insofern überein, als es hellster Weißglut bedarf, wenn man der vollständigen Verbrennung einer im Bleichromat fein verteilten Eisenprobe sicher sein will. Es wurde daher jedesmal in den die Retorte umgebenden Sand zwischen hohlen Thonscherben ein Stück Nickel gebracht, welches, je nachdem es geschmolzen ist oder nicht, angiebt, ob der Ofen diejenige hohe Temperatur erreicht hat, bei welcher die Verbrennung des Eisens sicher eine vollständige ist.

Das entstehende Eisenoxyd wird bei Nickelschmelzhitze noch nicht flüssig; es kann sich aber vollständig im geschmolzenen Bleichromat lösen und das Innere der erstarrten Schmelze kann dann dem blofsen Auge ganz gleichartig erscheinen. Oft aber beobachtet man in ihm auch Hohlräume, deren Wände mit kleinen glitzernden Eisenoxydkrystallen bedeckt sind.

b) Verbrennung der Eisenproben in ganzen Stücken.

Ein Vorzug der soeben beschriebenen Anordnung zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen besteht darin, dafs man dabei ganz unabhängig ist von der äufseren Form der zu analysierenden Eisenprobe. Während die meisten Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen eine oft sehr weitgehende Zerkleinerung des Probegutes verlangen, wünscht man gelegentlich ein einzelnes ganzes Stück einer Eisensorte zu analysieren, sei es, dafs man die bei der Zerkleinerung möglichen Verunreinigungen befürchtet, sei es, dafs die Eisensorte selbst, wie z. B. Spiegeleisen oder gewisse „naturharte“ Stähle, sich nur äufserst schwierig zerteilen läfst. Von den bisher üblichen Verfahren kann nur das WEYLSche diesem Zwecke entsprechen.

Oxydiert man nun ganze Stücke von Eisen mit Bleichromat, so erfolgt die Verbrennung leichter als bei Anwendung des Eisens in feiner Verteilung. Die durch den Verbrennungsvorgang selbst

entwickelte und an einer Stelle konzentrierte Wärmemenge ist so bedeutend, daß es bei Verbrennung ganzer Stücke von Eisen keiner so bedeutenden äußeren Wärmezufuhr bedarf, wie sie zur vollständigen Oxydation fein verteilten Eisens nötig ist. Trägt man in etwa 20 g geschmolzenes Bleichromat ein 2—3 g schweres Stück Eisen ein, so erstrahlt nach wenigen Augenblicken das Innere des Tiegels in hellster Weißglut, und eine Funkengarbe sprüht aus seinem Innern hervor.

Man hat, um durch Verbrennung ganzer Stücke von Eisenproben deren Kohlenstoffgehalt zu bestimmen, nur nötig, durch geeignete Regelung der Hitze des Ofens die Heftigkeit der Reaktion in Schranken zu halten. Dies gelingt auch bei kohlenstoffärmeren Eisenarten, wie bei Stahl, in zufriedenstellender Weise, wenn man die Temperatur des Ofens nicht erheblich über Silberschmelzhitze steigen läßt; alsdann kann man, falls eine zu stürmische Gasentwicklung beginnen sollte, diese durch Erniedrigung der Temperatur immer leicht auf das richtige Maß zurückführen.

Weniger gut hat man die Regelung der Gasentwicklung in der Hand, wenn es sich um die Verbrennung der kohlenstoffreichen Roheisensorten handelt.

Um auch in diesem Falle sicher zu verhindern, daß die Verbrennungsprodukte zu schnell durch die Absorptionsgefäße hindurchströmen, schaltet man an dem die Retorte mit dem Verbrennungsrohr verbindenden Glasrohre in der aus der Abbildung 2 ersichtlichen Weise ein kleines Quecksilber-Gasometer ein.

Während der Glashahn *a* geöffnet, die Kugel *b* mit Quecksilber gefüllt und der Quetschhahn *c* geschlossen ist, beginnt man die Verbrennung. Nimmt diese schließlich einen stürmischen Verlauf, so schließt man schnell den Hahn *a*, während man *c* öffnet. Man sammelt so die Verbrennungsprodukte in der Kugel *b* und treibt sie dann, wenn hier der Spiegel des Quecksilbers nicht weiter sinkt, durch Heben der Niveaukugel *d* nach Öffnung des Hahnes *a* langsam durch das Verbrennungsrohr in die Absorptionsgefäße über. Ist dieser Teil der Operation richtig geleitet, so darf er nur wenige Minuten in Anspruch nehmen.

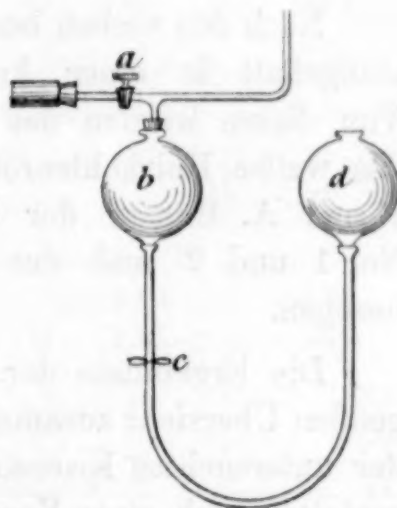


Abbildung 2.

Wenn die Verbrennung in der Retorte eine lebhafte geworden ist, so ist sie damit auch beendet, und die Flüssigkeiten in den Absorptionsapparaten beginnen zurückzusteigen. Man erhöht nunmehr die Hitze im Ofen auf helle Gelbglut und läßt einige Zeit lang Sauerstoff durch den Apparat streichen, den man zum Schluß durch einen Strom kohlensäurefreier Luft ersetzt. Da die zur Zersetzung des Bleichromats erforderliche Temperatur leicht erreicht wurde, wenn ich den Ventilator durch den Druck der Wasserleitung antrieb, so konnte ich bei der Verbrennung ganzer Stücke von Eisen von der Anwendung eines Elektromotors absehen. Im übrigen gestaltet sich das Verfahren in diesem Falle ganz so wie im ersten, und auch hier beträgt die Gesamtzeit, welche zu einer Kohlenstoffbestimmung nötig ist, nicht mehr als $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden, wovon etwa eine halbe Stunde auf die eigentliche Verbrennung des Eisenstückes kommt.

4. Ergebnisse bei der Verbrennung verschiedener Eisensorten mit Bleichromat.

Nach den soeben beschriebenen Arbeitsweisen wurde der Kohlenstoffgehalt in einer Anzahl verschiedener Eisensorten bestimmt. Von diesen wurden das Spiegeleisen, das graue Gießereiroheisen, das weiße Holzkohlenroheisen und die Stähle No. 3 und 4 von der Firma A. BORSIG der Reichsanstalt überlassen. Die Stahlsorten No. 1 und 2 und der Wolframstahl wurden aus dem Handel bezogen.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Analysen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt, in welcher der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Eisensorten in Hundertteilen angegeben ist. Diese gestattet auch einen Vergleich der nach dem Verbrennungsverfahren gefundenen Werte mit den bei den gleichen Eisensorten nach dem Chromsäureverfahren ermittelten, welches nach den von HEMPEL,¹ von LEDEBUR¹ und von CORLEIS¹ gegebenen Vorschriften ausgeführt wurde.

¹ a. a. O.

Bezeichnung der Eisensorte	Kohlenstoffgehalt, nach dem Verbrennungs- verfahren gefunden		Kohlenstoffgehalt, nach dem Chromsäureverfahren ge- funden, wenn dieses ausgeführt wurde		
	bei Anwen- dung zerkleinerter Eisenproben	bei Anwen- dung d. Eisen- proben in ganz. Stücken	nach HEMPEL	nach LEDEBUR	nach CORLEIS
Ferromangan mit 0.90 % Si und 48.1 % Mn	6.63	—	6.01	6.26	6.37
	6.49	—	6.13	6.04	6.40
	6.64	—	—	6.00	—
Spiegeleisen mit 0.65 % Si und 10.05 % Mn	—	5.00	4.42 4.41	4.71	4.81
	5.01	4.93	4.48 4.21	4.70	4.97 *
	—	4.95	4.44 4.27	—	—
	—	—	4.38 4.54 *	—	—
	—	—	4.30 —	—	—
Graues Gießereiroh- eisen	3.89	3.87	3.96	—	3.93
	—	3.89	3.72	—	3.94
	—	3.94	3.85	—	3.97
	—	3.93	—	—	—
	—	3.89	—	—	—
Weißes Holzkohlen- roheisen	1.99	2.13	2.06	—	—
	—	2.00	2.03	—	—
	—	—	2.01	—	—
Stahl No. 1	1.25	1.29	1.27	1.30	—
	—	1.28	1.26	1.31	—
	—	1.31	1.28	—	—
	—	1.28	1.28	—	—
	—	1.29	—	—	—
Stahl No. 2	0.77	0.71	0.71	—	—
	—	0.74	0.73	—	—
	—	0.70	0.69	—	—
	—	0.75	—	—	—
Stahl No. 3	0.42	0.44	0.47	—	—
	—	—	0.45	—	—
Stahl No. 4	0.29	0.27	0.27	—	—
	—	—	0.28	—	—
Wolframstahl mit 2.14 % W, 0.40 % Si und 0.24 % Mn	—	1.14	1.14	—	—
	—	1.12	1.11	—	—

Aus dieser Übersicht ergibt sich, wenn man zunächst von den ersten drei kohlenstoffreichen Eisensorten absieht, daß man für Eisen, welches 2% und weniger Kohlenstoff enthält, stets die gleichen Werte findet, ob man die Analyse nach dem Verbrennungsverfahren oder nach dem Chromsäureverfahren ausführt, und daß auch beide Arbeitsweisen in Bezug auf die Übereinstimmung der nach ihnen bei einem und demselben Eisen erhaltenen Werte einander ebenbürtig gegenüberstehen.

Nach den übereinstimmenden Erfahrungen von LEDEBUR, GÖTTIG und HEMPEL liefern nun aber das Chlorverfahren, das Kupferammoniumchloridverfahren und das WEYLSche Verfahren die gleichen Werte für den Kohlenstoffgehalt der Eisensorten wie das Chromsäureverfahren. Es kann somit auch das Verbrennungsverfahren für die in Rede stehenden kohlenstoffärmeren Eisensorten keine anderen Werte für den Kohlenstoffgehalt liefern, als sie nach den bisher üblichen Verfahren zu erhalten sind, vorausgesetzt natürlich, daß diese richtig ausgeführt werden.

Ich gelange hierin also zu einem dem LORENZschen Befunde gerade entgegengesetzten Ergebnis. Worin der Grund dieser mangelnden Übereinstimmung zu suchen ist, vermag ich nicht sicher anzugeben.

Eine besondere Besprechung verdienen die bei der Kohlenstoffbestimmung in dem untersuchten grauen Roheisen erhaltenen Ergebnisse. Auch hier gaben die Verbrennung mit Bleichromat und das Chromsäureverfahren stets gut übereinstimmende Werte, wenigstens wenn das letztere nach den Angaben von CORLEIS ausgeführt wurde. HEMPEL hat nun u. a. gerade ein in seinem Kohlenstoffgehalt dem in der Übersicht aufgeführten ziemlich nahestehendes, graues Roheisen benutzt, um zu zeigen, daß seine Arbeitsweise dieselben Kohlenstoffzahlen giebt, wie die übrigen zumeist gebräuchlichen Verfahren. Die von mir bei der Analyse des grauen Roheisens nach HEMPELS Verfahren gefundenen Zahlen zeigen, daß man in der That auch in diesem Falle danach richtige Werte erhalten kann, daß dabei aber auch unter Umständen etwas zu niedrige Ergebnisse gefunden werden können.

Noch mehr tritt dies bei der Kohlenstoffbestimmung im Spiegeleisen oder im Ferromangan hervor. Hier zeigt sich, daß die nach dem Chromsäureverfahren erhaltenen Werte je nach der angewandten Arbeitsweise von einander sehr erheblich abweichen und fast durchweg mehr oder weniger hinter den durch Verbrennung auf trockenem

Wege erhaltenen Zahlen zurückbleiben. Beim Chromsäureverfahren kommen zweierlei Fehlerquellen in Betracht, welche beide einen Verlust an Kohlenstoff herbeiführen können. Entweder entgeht Kohlenstoff in Gestalt von Kohlenwasserstoffen der Absorption durch Alkali, oder es hinterbleibt Kohlenstoff unverbrannt im Zersetzungskolben.

Die erste dieser Fehlerquellen ist bisher fast allein bei der Durcharbeitung des Chromsäureverfahrens in Betracht gezogen worden, und die zu ihrer Vermeidung gemachten, schon in der Einleitung erwähnten Vorschläge haben sich gut bewährt. Dafs ein Entweichen von Kohlenwasserstoffen in der That, wie HEMPEL gezeigt hat, auch dann nicht eintritt, wenn man die kohlenstoffreichsten Roheisensorten bei Gegenwart von Quecksilber mit Chromschwefelsäure oxydiert, glaubte ich angesichts der besonders niedrigen Kohlenstoffzahlen, welche ich beim Spiegeleisen nach HEMPELS Verfahren erhielt, noch durch einige Versuche erhärten zu sollen.

Dazu wurde das sauerstoffreiche, kohlensäurefreie Gas, welches in der Gasbürette des HEMPELSchen Apparates nach Vollendung einer Analyse des Spiegeleisens zurückblieb, in langsamem Strome durch eine glühende Platinkapillare und alsdann durch eine gemessene Menge eines sehr verdünnten, mit etwas Chlorbaryum versetzten Barytwassers von bekanntem Gehalt geleitet. Nachdem sich der nie ausbleibende, aber stets sehr geringfügige Niederschlag von kohlensaurem Baryt abgesetzt hatte, wurde ein gewisser Teil der überstehenden Flüssigkeit mit der Pipette herausgenommen und mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator zurücktitriert. Die auf diese Weise gefundenen Kohlensäuremengen waren stets sehr gering: bei einem Versuch, welcher nur 4.21% Kohlenstoff im Spiegeleisen ergab, wurden beispielsweise 0.2 ccm Kohlensäure gefunden, welche aus Kohlenwasserstoffen stammten.

Derartige kleine Kohlensäuremengen reichen bei weitem nicht aus, um den bei der Kohlenstoffbestimmung im Spiegeleisen nach dem HEMPELSchen Verfahren sich ergebenden Fehlbetrag zu decken. Es bleibt somit nur übrig, dafs die zweite obengenannte Fehlerquelle in Betracht zu ziehen ist, wenn die in der That ja durch Säuren so schwer angreifbaren kohlenstoffreichen Roheisensorten nach dem Chromsäureverfahren analysiert werden. Die Richtigkeit dieser Folgerung ergibt sich aus dem starken Einflufs, welchen der verschiedene Grad der Feinheit der angewandten Eisenpulver in den in Rede stehenden Fällen auf das Analysenergebnis ausübt. Wäh-

rend die übrigen Kohlenstoffzahlen beim Ferromangan und Spiegeleisen mit einem Pulver vorgenommen wurden, welches durch ein etwa 400 Maschen auf 1 qcm enthaltendes Sieb hindurchgegangen waren, wurden die mit einem Stern bezeichneten Werte mit einem noch erheblich feiner gepulverten Material erhalten. Man sieht, die so nach dem HEMPELSchen Verfahren gewonnene Zahl ist höher als alle übrigen auf gleiche Weise erhaltenen, und der nach CORLEIS' Arbeitsweise gefundene Wert stimmt mit den bei der Verbrennung mit Bleichromat erhaltenen überein. Es ergibt sich also, daß das Chromsäureverfahren bei der Anwendung auf kohlenstoffreiche Eisensorten zwar leicht infolge unvollständiger Verbrennung zu niedrige, günstigenfalls aber auch hier richtige Werte zu geben vermag.

Ehe ich die letztere Erkenntnis gewann, schien mir die Möglichkeit zu bestehen, daß im Spiegeleisen oder Ferromangan eine von Chromsäurelösung nicht angreifbare Kohlenstoffverbindung, vielleicht ein Kohlenstoffsilicium, enthalten sei.

In der That konnte auch aus dem von mir untersuchten Spiegeleisen eine kleine Menge eines in allen Säuren unlöslichen Körpers abgeschieden werden, welcher fettglänzende, schwarze Schuppen darstellte; seine Menge betrug höchstens 0.1% des Spiegeleisens. Der Analyse nach erwies sich diese Substanz als nahezu reiner Graphit, an Silicium enthielt sie nur 1.7%. Daß sie in ihrer äußeren Erscheinung von dem aus grauem Roheisen abzuscheidenden Graphit etwas verschieden war, braucht nicht aufzufallen. WARREN¹ hat vor kurzem darauf hingewiesen, von wie wechselnder äußerer Beschaffenheit der aus verschiedenen Metallen oder Metallmischungen auskrystallisierende Graphit sein kann.

Die Schwierigkeiten, welche das Chromsäureverfahren bei der Untersuchung von Spiegeleisen oder Ferromangan hinsichtlich seiner Ausführung bietet, bringen es mit sich, daß in diesen Fällen die verschiedenen Arbeitsweisen von einander so abweichende Kohlenstoffzahlen ergeben.

Daß die nach dem HEMPELSchen Verfahren erhaltenen Werte die niedrigsten sind, dürfte vielleicht darin begründet sein, daß dabei das Eisen im luftverdünnten Raume, also bei niedriger Temperatur als bei den beiden anderen unter Atmosphärendruck arbeitenden Verfahren, mit der Chromschwefelsäure gekocht wird, und daß andererseits das sich ausscheidende Quecksilbersalz leicht Eisen-

¹ Chem. News 69, 291.

teilchen umhüllen und dadurch ihre Lösung noch besonders erschweren kann.

Die von LEDEBUR empfohlene Ausführungsweise des Chromsäureverfahrens lieferte diesem bei der Analyse von grauem Roheisen etwas zu niedrige Kohlenstoffzahlen. Es dürfen daher die von mir damit bei Ferromangan und bei Spiegeleisen gefundenen Werte nicht überraschen; stets beobachtete ich nach diesen Bestimmungen auch kleine Reste unangegriffener Substanz im Zersetzungskolben. Die Kohlenstoffbestimmung im Ferromangan und Spiegeleisen wird man daher besser nach der Vorschrift von CORLEIS unter Anwendung eines sehr großen Überschusses von Chromschwefelsäure vornehmen. Da, wie oben gesagt, die Ergebnisse des Chromsäureverfahrens aber auch hier sehr durch die mehr oder weniger feine Verteilung des Probegutes beeinflusst werden können, so giebt hier auch dieses Verfahren keine volle Gewähr für die Sicherheit der erhaltenen Ergebnisse.

Diese besteht aber hinlänglich bei dem von solchen Einwänden freien Verbrennungsverfahren mit Bleichromat. Man wird sich desselben daher mit Vorteil bei der Analyse kohlenstoffreicher Roheisen bedienen, zum mindesten dann, wenn es auf grobe Genauigkeit der Bestimmung ankommt. Im übrigen wird das Verbrennungsverfahren dann zweckmässig für die Kohlenstoffbestimmung in allen Eisensorten herangezogen werden, wenn man diese in beliebiger Form, in grober Verteilung oder ganzen Stücken, zur Anwendung bringen will.

Das wesentlichste Ergebnis der vorbeschriebenen Versuche möchte ich dahin zusammenfassen, daß man für den Gehalt der verarbeiteten Eisensorten, des Stahls und Schmiedeeisens, an Kohlenstoff durch Analyse auf trockenem wie auf nassem Wege übereinstimmende Werte von grober Schärfe und Zuverlässigkeit erhalten kann. Am schnellsten und sichersten gelangt man zu diesen, wenn man sich des Chromsäureverfahrens in der von W. HEMPEL angegebenen Ausführungsweise bedient.

Anhang.

Unter den Verfahren, welche für die Kohlenstoffbestimmung im Eisen zuverlässige Werte geben, kann das Kupferammoniumchloridverfahren mit den einfachsten, in jedem Laboratorium ohne weiteres vorhandenen Mitteln ausgeführt werden und stellt auch an die Übung des analysierenden Chemikers nicht die Ansprüche, wie

z. B. das Chlorverfahren. Seiner Anwendbarkeit steht jedoch gelegentlich der Umstand im Wege, daß manche Sorten verarbeiteten Eisens auch in Berührung mit ganz neutraler Kupferammoniumchloridlösung heftige Entwicklung von Kohlenwasserstoffen geben. Dies trifft z. B. bei Wolframstählen zu.

In einem solchen Falle konnte ich mir dadurch helfen, daß ich statt der Lösung des Kupferammoniumchlorids eine solche von Kupferammoniumoxalat anwandte. Diese wurde so hergestellt, daß eine 10%ige Kupfersulfatlösung mit soviel einer in der Wärme gesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt wurde, daß der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löste. Von dieser Lösung wurden 250 ccm auf 2—3 g der Spähne des zu analysierenden Wolframstahles gegossen und fünf Stunden unter häufigem Umrühren damit im Wasserbade auf etwa 80° erwärmt. Es scheidet sich Kupfer aus, während die Flüssigkeit durch das in Lösung gehende Eisen eine grüne Farbe annimmt. Man gießt sie vom Rückstande ab, löst in der sonst üblichen Weise das in diesem enthaltene Kupfer mit Kupferammoniumchloridlösung und verbrennt die nunmehr hinterbleibende kohlige Substanz nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Sauerstoffstrome.

Auf diese Weise wurde der Kohlenstoffgehalt dreier Wolframstahlsorten bestimmt, von denen No. 1 schon in der vorstehenden Übersicht erwähnt ist, und No. 2 2.80% W, 0.38% Si und 0.34% Mn und No. 3 2.70% W, 0.22% Si und 0.31% Mn enthielt. Die dabei erhaltenen Werte sind in der folgenden Übersicht mit den nach dem HEMPELSchen Verfahren gewonnenen zusammengestellt, und man erkennt, daß die beschriebene Arbeitsweise in den gedachten Fällen brauchbar war.

Bezeichnung des Wolframstahls	Kohlenstoffgehalt nach dem Verfahren mit Kupferammoniumoxalat	Kohlenstoffgehalt nach dem HEMPELSchen Verfahren
No. 1	1.14%	1.13%
No. 2	1.05 „	1.10 „
No. 3	0.55 „	0.60 „

Charlottenburg, den 31. Dezember 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1895.

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Von

CLEMENS WINKLER.

Die kürzlich durch mich vorgenommenen Bestimmungen der Atomgewichte von Nickel und Kobalt¹ haben, da sie ebenso wie die früheren² für Kobalt einen höheren Wert ergaben, als für Nickel, zu Einwendungen geführt, die ich, obwohl sie bislang nur privatim, auf mündlichem oder brieflichem Wege, erfolgt sind, ohne Verzug zur Erörterung bringen möchte. Nach denselben soll die Möglichkeit einer Verunreinigung der von mir verwendeten Materialien, des Jods sowohl, wie des Nickels, des Kobalts und des Wasserstoffes, nicht ausgeschlossen, ein durch Wasserstoff-Occlusion hervorgerufener Fehler aber sehr wahrscheinlich sein.

Was zunächst die Reindarstellung des von mir angewendeten Jods anbelangt, so verweise ich auf die Arbeiten von C. MEINECKE,³ denen ich dabei gefolgt bin, und bemerke nur, daß ein Gehalt an Cyan schon in dem käuflichen Jod nicht nachzuweisen war, sowie daß bei sehr langsamem Verdampfen von 5 g des gereinigten Präparates kein wägbarer Rückstand hinterblieb, mithin auch Jodkalium nicht vorhanden sein konnte. Aber, angenommen selbst, das von mir benutzte Jod hätte, was ich bestreiten muß, Spuren eines Fremdkörpers enthalten, so würde das zwar auf die Höhe der gefundenen Atomgewichte, nicht aber auf deren Verhältnis zu einander, auf dessen Feststellung es mir ja vor allem ankam, von Einfluß gewesen sein, weil bei jeder Versuchsreihe für Nickel wie für Kobalt Jod von der nämlichen Darstellung verwendet wurde.

Eine nochmalige eingehende Beschreibung der bei der Darstellung von Nickel und Kobalt befolgten Reinigungsmethode erschien überflüssig. Die Metalle waren eben aus ihren in bekannter Weise von Schwermetallen befreiten Lösungen, die höchstens noch geringe Mengen Alkalisalz enthielten, elektrolytisch gefällt, und so von

¹ Diese Zeitschr. 8, 1.

² Diese Zeitschr. 4, 10 und 462.

³ C. MEINECKE, Chem. Zeitg. 16, 1126, 1219 und 1230.

Z. anorg. Chem. VIII.

einer Reinheit erhalten worden, wie sie auf keinem anderen Wege erreicht werden kann. Nur ein geringer Oxydgehalt fand sich darin, wenigstens im Kobalt, vor und mußte durch Erhitzung im Wasserstoffstrom entfernt werden. Der als Reduktionsmittel dienende Wasserstoff war selbstverständlich nicht allein auf das sorgfältigste gewaschen und getrocknet, sondern auch durch eine längere Schicht zusammengerollten, zum lebhaften Glühen erhitzten Eisendrahtgewebes geführt worden, wodurch erfahrungsgemäß die gasförmigen Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Arsens, Antimons etc. mit großer Sicherheit daraus entfernt werden.

Es ist nun behauptet worden, daß bei der reduzierenden Behandlung der elektrolytisch gefällten Metalle eine Occlusion von Wasserstoff durch dieselben stattgefunden habe, welche nicht ohne Einfluß auf den Ausfall der Bestimmung ihrer Atomgewichte gewesen sein könne. Daß Nickel und Kobalt Wasserstoff aufzunehmen vermögen, steht allerdings fest, und ganz besonders ist dies der Fall, wenn derselbe im naszierenden Zustande darauf einwirkt. Das nämliche Verhalten zeigt das Eisen, welchem Nickel und Kobalt, wie überhaupt, auch in dieser Hinsicht nahe zu stehen scheinen. Aber mit Wasserstoff übersättigtes Eisen verliert denselben in der Glühhitze fast völlig und giebt ihn sogar bei gewöhnlicher Temperatur schon allmählich wieder ab. Das gleiche ist nach *RAOULT*¹ der Fall bei dem elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Würfelnickel, und beim Kobalt dürfte es kaum anders sein, nur daß darüber keine Untersuchungen vorliegen. Jedenfalls wird man, um den Einfluß zu bemessen, welchen ein etwaiger Wasserstoffgehalt dieser Metalle auf den Ausfall der Atomgewichtsbestimmung auszuüben vermag, einzig mit derjenigen Wasserstoffmenge zu rechnen haben, die vom Metall bei dessen Erhitzung und Wiedererkaltung im Wasserstoffstrome zurückgehalten wird. Diese ist aber zu geringfügig, um ernstlich in Betracht zu kommen. Nach *GRAHAM* nimmt 1 Vol. Eisendraht beim Erhitzen in Wasserstoff bis zum mäßigen Glühen 0.46 Volumina, das sind 0.0005 Gew.-Prozente, desselben auf. Der Einfluß dieses Wasserstoffgehaltes auf den Ausfall der Atomgewichtsbestimmung ergibt sich nun aber aus folgender Rechnung:

Setzt man $\text{Fe} = 55.88$, $\text{J} = 126.53$, so würden bei der Bildung von Eisenjodür 55.88 g reines, wasserstofffreies Eisen 253.06 g Jod

¹ *RAOULT*, *Compt. rend.* 69, 826.

verbrauchen. Angenommen nun, man verwendete an dessen Stelle 55.88 g nur vermeintlich reinen, in Wirklichkeit aber 0.0005 % Wasserstoff enthaltenden Eisens, so würden diese bestehen aus:

55.879721 g Fe	entsprechend	253.0587 g J
0.000279 g H	„	0.0353 g J
		<hr/> 253.0940 g J

Es würde sich also in solchem Falle das Atomgewicht des Eisens zu 55.8725, statt zu 55.88, oder um nur 0.0075 zu niedrig ergeben. Selbst bei Annahme des höchsten bis jetzt beobachteten Gehalts von 1 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Schmiedeeisen, entsprechend 0.0011 Gew.-Proz., würde man noch ein Atomgewicht von 55.8634, das ist 0.0166 zu wenig, finden.

Es läßt sich annehmen, daß hinsichtlich der Occlusion, die Nickel und Kobalt gegen Wasserstoff äußern, die Verhältnisse ähnlich liegen wie beim Eisen, wenigstens fehlt es an Beobachtungen, die auf das Gegenteil schließen lassen. Es steht deshalb nicht zu fürchten, daß die Erhitzung dieser Metalle im Wasserstoffstrome von bemerkbarem Einfluß auf den Ausfall der Bestimmung ihrer Atomgewichte gewesen ist. Zu möglichster Beseitigung aller Zweifel hierüber, wie über die Zuverlässigkeit der angewendeten Methode überhaupt, habe ich jedoch mit Hilfe der letzteren auch noch das Atomgewicht des Eisens bestimmt. Ich bediente mich hierzu einestheils des nämlichen Jods, welches bei der Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt Anwendung gefunden hatte, andernteils des reinsten Eisens des Handels, eines dünnen, weichen Eisendrahtes, dessen Verunreinigungen insgesamt zu 0.4 % angenommen werden können. Hiervon entfallen 0.1 % auf Kohlenstoff, welcher bei der Auflösung des Eisens im Jod als solcher zur Abscheidung gelangt, und 0.3 % auf Silicium, Schwefel, Phosphor, Kupfer etc., die zu ihrer Auflösung annähernd dieselbe Menge Jod in Anspruch nehmen, wie ihr gleiches Gewicht Eisen, so daß man also der Wirklichkeit nahe kommt, wenn man den Wirkungswert des Drahtes demjenigen reinen Eisens von 99.9 % Gehalt gleichsetzt. Vorhandensein von Wasserstoff läßt sich im Eisendrahte um deshalb nicht annehmen, weil er etwas eisenoxyduloxydhaltig ist,¹ außerdem auch beim Ziehen zeitweilig unter Luftzutritt ausgeglüht wird, der kleine Wasserstoffgehalt aber, den er beim Beizen etwa aufnehmen könnte, während der Lagerung von selbst wieder verschwindet.

¹ Vergl. A. LEDEBUR, *Stahl und Eisen*, 2, Heft 5.

Die Auflösung des Eisendrahtes in Jod vollzog sich unter konz. Jodkaliumlösung in etwa 24 Stunden, die Rücktitrierung des Jodüberschusses verlief unter Bildung von Eisenjodür mit tadelloser Schärfe.

Bei Anwendung des ursprünglichen Eisendrahtes, der natürlich durch Abreiben mit Sandpapier äußerlich sorgfältig gereinigt worden war, wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Angewendet:		An- gewendetes Jod	Verbrauchtes thioschwefel- saur. Natrium 1 ccm = 0.013415 g J	Verbrauchtes Jod	Atom- gewicht
Eisendraht mit 99.9 % Fe	Reines Eisen				
g	g	g	ccm	g	Fe =
0.5732	0.5726	2.7101	9.28	2.585609	56.0418
0.5784	0.5778	2.7220	8.47	2.608375	56.0572
0.5727	0.5721	2.7360	11.41	2.582935	56.0508

Mittel: 56.0499

Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, ob der chemische Wirkungswert des Eisens eine Änderung erfährt, nachdem man letzterem Gelegenheit zur Wasserstoffaufnahme gegeben hat, wurde der nämliche Eisendraht, genau so wie es früher mit Nickel und Kobalt geschehen war, 1 Stunde lang in reinem Wasserstoff zum mäßigen Rotglühen erhitzt, im Gasstrome erkalten gelassen und dann der Behandlung mit dem nämlichen Jod unterworfen. Der in Wasserstoff erhitzt gewesene Eisendraht lieferte folgende Werte:

Angewendet:		An- gewendetes Jod	Verbrauchtes thioschwefel- saur. Natrium 1 ccm = 0.013415 g J	Verbrauchtes Jod	Atom- gewicht
Eisendraht mit 99.9 % Fe	Reines Eisen				
g	g	g	ccm	g	Fe =
0.8260	0.8252	3.9437	16.13	3.727316	56.0256
0.8439	0.8430	3.9936	13.75	3.809144	56.0046
0.8358	0.8349	3.9994	16.96	3.771613	56.0184

Mittel: 56.0162

Der in Wasserstoff erhitzt gewesene Draht hat somit das Atomgewicht des Eisens um 0.0337 niedriger ergeben als der ursprüngliche, doch muß dahin gestellt bleiben, ob diese Abweichung durch die Occlusion von Wasserstoff oder durch einen anderen Umstand, z. B. durch die Reduktion der geringen, im Eisendrahte enthaltenen Menge Eisenoxyduloxyd, verursacht worden ist.

Das Atomgewicht des Eisens ist¹ ($H=1$) von ERDMANN und MARCHAND zu 55.86, von MAUMENÉ zu 55.86, von DUMAS zu 56.01, von BERZELIUS zu 56.03, später von ERDMANN und MARCHAND zu 56.005, von MAUMENÉ zu 56.00 bestimmt worden. LOTHAR MEYER und K. SEUBERT nehmen dasselbe zu 55.88, OSTWALD nimmt es zu 55.86, CLARKE zu 55.86 an. Die durch die Jodmethode unter Anwendung von nicht ganz reinem Eisen durch mich gefundenen Werte kommen diesen Zahlen genügend nahe, um den Schluß zu rechtfertigen, daß auch die auf gleichem Wege von mir ermittelten Atomgewichte des Nickels und des Kobalts unmöglich weit von der Wahrheit abweichen können.

¹ Vergl. H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN, *Phys. chem. Tabellen* (2. Aufl.) S. 3.

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der kgl. Bergakademie, 21. Januar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1895.

Über die acidimetrische Bestimmung der Molybdänsäure.

Von

KARL SEUBERT und WILLIAM POLLARD.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Die acidimetrische Methode hat anscheinend bis jetzt zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure keine Anwendung gefunden, wenigstens sind in der uns zugänglichen Litteratur Angaben hierüber nicht aufzufinden gewesen, wenn man von den Vorschlägen zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrieren des gelben Ammoniumphosphormolybdates mittels Alkalien absieht. Diesbezügliche Mitteilungen aus neuerer Zeit sind von PEMBERTON,¹ sowie von HUNDESHAGEN² gemacht worden.

Im Sommer 1890 machten wir anlässlich der Analyse eines aus Molybdänlösung auskrystallisierten Molybdänsäurehydrates den Versuch, durch Übersättigen mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit Salzsäure den Gehalt des Niederschlages an freier Säure zu bestimmen, wobei als Indikator Phenolphthaleïn diente. Die Ergebnisse fielen, wie die unten mitgeteilten Zahlen zeigen, befriedigend aus.

Vor einem Jahre nahmen wir die damals unterbrochenen Versuche wieder auf, zunächst um die Verwendbarkeit der Methode zu analytischen Zwecken noch an einigen Beispielen zu prüfen, sodann aber namentlich in der Absicht, auf diesem Wege eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Molybdäns durchzuführen. Über die Ergebnisse letzterer Untersuchung, die schon zum Abschlufs gelangt ist, soll in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

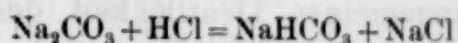
Die Schwerlöslichkeit der Molybdänsäure, bzw. des Molybdäntrioxys macht die Anwendung einer Restmethode nötig, d. h. es muß in einem Überschufs titrierten Alkalis gelöst und dieser nach erfolgter Auflösung zurückgemessen werden.

Dadurch wird bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator eine Fehlerquelle in die Bestimmung hereingetragen, insofern das als Karbonat in der Lauge vorhandene Alkali nur zur Hälfte

¹ *Amer. Chem. Journ.* (1893) 15, 382. *Chem. Zeitg. Repertor.* (1893) 17, 318.

² *Chem. Zeitg.* (1894) 18, 505, 547.

durch den Indikator angezeigt wird, weil die Rötung verschwindet, sobald die Umsetzung



erfolgt ist. Der Einfluss dieses Fehlers lässt sich nicht dadurch ausgleichen, dass man die verwendete Lauge mit einer Normalsäure ebenfalls unter Verwendung von Phenolphthalein vergleicht, denn bei Titrierung von Molybdänsäure wird einerseits ein Teil des schon vorhandenen Karbonats durch diese zersetzt, andererseits aber bilden sich durch die längere Berührung des Laugeüberschusses mit der Luft neue Mengen von Karbonat.

Bei Verwendung von sorgfältig bereiteter und aufbewahrter Lauge und raschem Arbeiten wird dieser Fehler freilich nicht so groß sein, dass er erheblich ins Gewicht fällt, bei genaueren Untersuchungen kann er dadurch beseitigt werden, dass man den Laugeüberschuss mit einer Normalsäure übersättigt, die Kohlensäure wegkocht und nun die überschüssige Säure wieder mit einem Alkali zurücktitriert. Beispiele für diese Art der Ausführung finden sich weiter unten und in der demnächst erscheinenden Abhandlung über die acidimetrische Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns.

Am einfachsten wäre freilich die Anwendung eines gegen Kohlensäure unempfindlichen Indikators, wie Helianthin, aber Versuche mit verschiedenen Indikatoren haben uns ergeben, dass diese meist unbrauchbar sind oder doch dem Phenolphthalein entschieden nachstehen. So wurde ein Präparat von gewöhnlichem Molybdänsäureanhydrid in überschüssiger titrierter Natronlauge gelöst und auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Gleiche Mengen dieser Lösung gaben beim Zurücktitrieren mit Salzsäure unter Anwendung verschiedener Indikatoren je in mehreren Versuchen folgendes Resultat (berechnet auf Prozente der angewandten rohen Säure):

Indikator	Maximum	Minimum	Bemerkungen
Phenolphthalein	98.59	98.40	sehr deutlich
Rosolsäure	99.58	98.68	mäßig deutlich
Lackmus	98.35	98.0	deutlich
Lackmoïd	99.38	97.69	ziemlich undeutlich
Helianthin	—	—	} unbrauchbar
Kongorot	—	—	
Kochenille	—	—	

Es liegen also nur die mit Phenolphthalein und Lackmus erhaltenen Zahlen genügend nahe beisammen, doch verdient ersteres schon wegen der ungemeinen Deutlichkeit des Farbumschlages unstreitig den Vorzug.

Die Ausführung der nachstehend mitgeteilten Analysen geschah in der Regel in folgender Weise: Die abgewogene Menge des zu analysierenden Körpers wurde in ein geräumiges Becherglas gebracht, ein möglichst geringer Überschufs an $\frac{1}{2}$ normaler Natronlauge zugegeben und nach Bedecken des Glases mit einem Uhrglase bis zur Lösung erhitzt. Sodann wurde eine sehr verdünnte Lösung von Phenolphthalein zugegeben und mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure auf farblos zurücktitriert. Zuweilen wurde auch mit einem geringen Überschufs Salzsäure versetzt, 10 Minuten lang gekocht und sodann Natronlauge bis zur Rötung zugegeben. Natürlich gewinnen die Versuche an Genauigkeit, wenn man durch einen blinden Versuch die Menge der betreffenden Lösungen ermittelt, die zum Farbumschlag des Indikators in reinem Wasser erforderlich sind, doch dürfte dies bei gewöhnlichen Analysen kaum nötig werden.

Analytische Belege.

Molybdänsäure-Hydrat. $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Gelbe Krystallkrusten, aus „Molybdänlösung“ auskrystallisiert (1890).

2.1016 g brauchten zur Neutralisation 23.3 ccm n-Natronlauge. Äquivalent des MoO_3 $^1 = \frac{143.65}{2} = 71.825$.

1 ccm n-NaOH = 0.071825 g MoO_3 .

$23.3 \times 0.071825 = 1.6735$ g MoO_3 .

Berechnet:	Gefunden:
MoO_3 79.997 %	79.63 %

Molybdänsäure-Anhydrid. MoO_3 .

Reines, sublimiertes Präparat.

I. 1.4572 g sättigten 20.26 ccm n-Natronlauge.

$20.26 \times 0.071825 = 1.4552$ g oder 99.86 % MoO_3 .

II. 1.5807 g brauchten 21.94 ccm n-NaOH.

$21.94 \times 0.071825 = 1.5758$ g oder 99.69 % MoO_3 .

III. 1.3855 g brauchten 19.30 ccm n-NaOH.

$19.30 \times 0.071825 = 1.3862$ g oder 100.05 % MoO_3 .

IV. 1.5705 g brauchten 21.96 ccm n-NaOH.

$21.96 \times 0.071825 = 1.5773$ g oder 100.43 % MoO_3 .

¹ Als Atomgewicht des Molybdäns ist hier $\text{Mo} = 95.77$ angenommen, die übrigen Atomgewichte sind ebenfalls alle auf $\text{O} = 15.96$, $\text{H} = 1$ bezogen.

Es waren also erhalten

in	I.	99.86 %
„	II.	99.69 „
„	III.	100.05 „
„	IV.	100.43 „
		Mittel: 100.01 %

der abgewogenen Substanz.

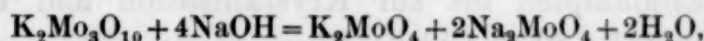
Kaliumtrimolybdat. $K_2Mo_3O_{10}$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah nach den Angaben von SVANBERG und STRUVE.¹

44 g Molybdänsäure wurden in Wasser suspendiert und nach Zufügen einer Auflösung von 41 g Kaliumkarbonat durch Erhitzen zum Sieden gelöst. Die heiß filtrierte Lösung schied nach kurzer Zeit Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren zwischen Filtrierpapier gepreßt und bei 105° getrocknet wurden.

Wie die Analysen zeigen, entweicht bei dieser Temperatur das gesamte Krystallwasser (3 Mol.).

Das Salz mußte sich bei der acidimetrischen Bestimmung wie eine vierbasische Säure verhalten, denn



es wird also nur die über das normale Salz hinausgehende Menge an Molybdänsäure bestimmt, im vorliegenden Falle $2MoO_3$. Die Methode erscheint daher zur raschen Kontrolle der Polymolybdate sehr geeignet.

Die Ergebnisse der drei ausgeführten Versuche waren:

No.	g Substanz	n-NaOH ccm	= g MoO_3	% gefunden
1	1.8270	13.95	1.0020	54.84
2	2.0024	15.18	1.0903	54.45
3	1.8228	13.80	0.9912	54.38.

Für das wasserfreie Salz berechnet sich aus dem Ansatz $K_2Mo_3O_{10}$: $2MoO_3$ der Gehalt an Molybdänsäureanhydrid zu 54.73 %.

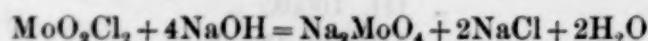
α -Molybdändioxydichlorid. MoO_2Cl_2 .

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Verbrennungsrohre im trockenen Chlorstrom dargestellt und durch Umsublimieren gereinigt. Bei den hygroskopischen Eigen-

¹ Ann. Chem. 68, 295; Journ. prakt. Chem. 95, 139.

schaften des Körpers mußte das Abwägen im verschlossenen Gläschen geschehen und möglichst beschleunigt werden.

Nach der Gleichung



mußte er sich als Anhydrid einer vierbasischen Säure verhalten, was auch, wie nachstehende Analysen zeigen, der Fall war.

Bei der Berechnung ist die Hälfte der verbrauchten Natronlauge auf Molybdändioxyd,¹ die andere auf Chlor umgerechnet.

I. 0.8836 g MoO_2Cl_2 sättigten 17.92 ccm n-NaOH.

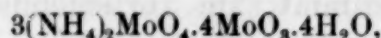
II. 0.7917 g MoO_2Cl_2 sättigten 15.92 ccm n-NaOH.

	ccm NaOH	g MoO_2	g Cl
I.	8.96	0.5720	0.3167
II.	7.96	0.5082	0.2815
		% MoO_2	% Cl
mithin:	I.	64.74	35.87
	II.	64.19	35.56
	berechnet	64.35	35.65.

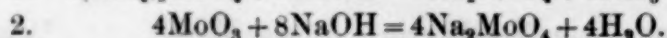
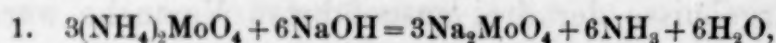
Ammoniummolybdat. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wurde durch Auflösen von reiner Molybdänsäure in Ammoniak, Eindampfen bis zur Krystallisation und Trocknen der erhaltenen Krystalle über Chlorcalcium dargestellt.

Betrachtet man dasselbe als eine Doppelverbindung



so ergibt sich leicht, daß es im ganzen 14 Äquivalente Basis sättigen muß, denn es ist



Wie die nachstehend mitgeteilten vier Versuche zeigen, verläuft die Reaktion auch in dieser Weise und es läßt sich, wie in Versuch 3 und 4 geschehen, die Ammoniakbestimmung damit verbinden, wenn man die Zersetzung in einem Kolben vornimmt und die Ammoniakdämpfe in vorgelegter Normalsäure auffängt. Natürlich muß in jedem Falle das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben werden, ehe der Überschuss der Lauge zurücktitriert wird. Es ist dann die Anwesenheit von Ammoniak in dem Salze auf das Ergebnis der Molybdänsäuretitrierung ohne Einfluß und diese verläuft, wie wenn 7MoO_3 zugegen wären.

¹ 1 Äquiv. oder 71.825 g $\text{MoO}_3 = 63.845$ g MoO_2 , also 1 ccm n-Alkali = 0.063845 g MoO_2 .

No.	Substanz g	ccm n-NaOH für Molybdänsäure	ccm n-HCl für Ammonium (NH ₄)
1	2.0742	23.56	—
2	1.5894	18.11	—
3	2.0973	23.84	9.98
4	1.8333	20.83	9.02

Hieraus berechnet sich:

No.	g MoO ₃	% MoO ₃	g NH ₄	% NH ₄
1	1.6922	81.59	—	—
2	1.3008	81.84	—	—
3	1.7123	81.65	0.1797	8.57
4	1.4961	81.61	0.1625	8.86
		theor. 81.53		theor. 8.76.

In dieser Weise kann die acidimetrische Methode bei der Untersuchung von Molybdänverbindungen noch in zahlreichen Fällen einen willkommenen Ersatz der Gewichtsanalyse, bezw. eine Ergänzung derselben darbieten.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1895.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von

P. JANNASCH und A. RÖTTGEN.

X. Mitteilung.¹

Die Trennung des Wismutes und des Bleies von Cadmium, sowie diejenige des Mangans von Kupfer und Cadmium.

1. Trennung von Wismut und Cadmium.

Die in vorliegendem beschriebenen Trennungen wurden sämtlich nach der umgekehrten Fällungsmethode (Eingießen der sauren Metallösung in das ammoniakalische Wasserstoffsuperoxyd) ausgeführt, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit E. Rose schon früher² näher beschrieben hat. Als Ausgangsmaterial wandten wir die Metalle selbst in chemisch reinem Zustande an. Ungefähr je 0.5 g derselben übergossen wir in einer Porzellanhenkelschale mit 10 ccm Wasser, gaben dazu 5 ccm konz. Salpetersäure, erwärmten bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade und dampften zur Trockne ein. Den Trockenrückstand nahmen wir mit 5 ccm konz. Salpetersäure (D. 1.4) und 25—30 ccm Wasser auf und gossen die Lösung in eine in einer großen Henkelschale befindliche Mischung von 15 ccm konz. Ammoniak und 25—30 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3—4%ig) unter fortwährendem Umrühren ein. Bei lebhafter Sauerstoffentwicklung bildet sich ein mattgelber Niederschlag von Wismuthyperoxydhydrat, der sich augenblicklich zu Boden setzt. Zweckmäßig rührt man denselben noch mehrmals auf, giebt ihn dann, nachdem er sich wieder vollkommen abgelagert hat, auf das Filter und wäscht zuerst mit sehr verdünntem Ammoniakwasser, dann nur mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit ohne Rückstand verdampft. Da bei der ersten

¹ Cf. die früheren Mitteilungen *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3204 und 3945; **26**, 1496, 2329 und 2908; die letzte, IX. nicht VIII. Mitteilung, wie aus Versehen im Manuskripte gestanden hatte, **27**, 2227 und *Journ. pr. Chem.* **43**, 402.

² a. a. O.

Fällung immer etwas Cadmium mechanisch mitgerissen wird (ca. 0.5—0.6‰, wie eigens angestellte Analysen ergaben), so löst man den Niederschlag auf dem Filter mit heißer, verdünnter Salpetersäure 1:4 wieder auf, wäscht das Filter mit der Säure und Wasser sorgfältig nach und dampft das Filtrat zur Trockne ein, um die genau wie oben herzustellende Lösung des Trockenrückstandes (30 ccm Wasser + 5 ccm konz. Salpetersäure) nochmals in der angegebenen Weise zu fällen. Sollten bei der Aufnahme des Wismutniederschlags einige braune Flöckchen ungelöst auf dem Filter zurückbleiben, so genügt der Zusatz weniger Tropfen konz. warmer Salpetersäure zu deren Lösung. Der auf dem Filter gesammelte und gewissenhaft ausgewaschene Wismutniederschlag wurde nun bei 90—95° getrocknet. Nach dem Trocknen brachten wir ihn vorsichtig vom Filter herunter, zerrissen es in kleine Stückchen und veraschten dieselben im Platintiegel bei Luftbadtemperatur (Nickelbecher). Ist die Verkohlung des Filters vollkommen erfolgt (nach ca. 10—15 Minuten), so kann man auch den Platintiegel aus dem Luftbade herausheben und flach auf ein Dreieck oder einen Asbestteller legen: es verglüht alsdann die Kohlenhülle von selbst ohne weitere Wärmezufuhr.¹ Ein vorsichtiges, den Umständen anzu-
passendes Luftzufächeln mit der Hand, verbunden mit Umschüttelungen des Tiegelinhaltes, wirkt hierbei sehr unterstützend ein. Da durch die Verkohlung des Filters stets etwas Oxyd zu metallischem Wismut reduziert wird, so ist es nötig, die Filterasche mit ein paar Tropfen konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade, resp. im Luftbade selbst zur Trockne zu bringen. Ist dies geschehen, so giebt man den in einem flachen Meißner Schälchen beiseite gestellten Niederschlag hinzu und erhitzt zuerst im Nickelbecher, bis die letzten Spuren von Filterkohle verascht sind und das Ganze ein gleichmäßiges Aussehen erlangt hat. Wir raten, den Hauptniederschlag direkt zu dem im Tiegel gebildeten Wismutnitrat hinzuzugeben und nicht zuvor dieses durch Sondererhitzung im Nickelbecher in Wismutoxyd überzuführen, denn es ist beim Abreiben des Wismutniederschlags vom Filter kaum zu vermeiden, daß einzelne Fasern des Filtrierpapiere sich dem Niederschlage zumengen, welche jetzt unter gleichzeitiger Mitwirkung der bei voller Luftbadhitze aus dem Wismutnitrat entweichenden Stickoxyde rasch oxydiert werden und

¹ Cf. eine andere Modifikation dieser neuen Veraschungsmethode *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2228.

so ihrerseits keine neuen reduzierenden Wirkungen mehr ausüben können. Erscheint der Tiegelinhalt völlig gelb, so darf man nun getrost auf freier Flamme bis zum Schmelzen desselben glühen. Man erhitzt nach der ersten Wägung sicherheitshalber noch einmal bis zum Schmelzen, um sich von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Da das Wismuthperoxydhydrat die in dem angewandten Wasserstoffsperoxyd enthaltene Kieselsäure mitreißt, so muß letztere darin für sich bestimmt werden. Man löst zu dem Ende das geschmolzene Wismutoxyd in verdünnter erwärmter Salpetersäure, bringt die Lösung am besten in einer kleinen Platinschale zur Staubtrockne, nimmt das gewonnene Nitrat von neuem mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und filtriert von der zurückbleibenden Kieselsäure behufs deren Wägung ab.

Das von uns erhaltene Wismutoxyd wurde mit peinlichster Sorgfalt auf das Vorhandensein von Cadmiumspuren untersucht (nochmalige Ausfällung der sauren Lösung mit Wasserstoffsperoxyd und Prüfung des ammoniakalischen Filtrates mit Ammoniumsulfid), jedoch absolut frei davon gefunden.

Die gesonderten Filtrate der zwei Wismutfällungen wurden vereinigt auf dem Wasserbade in einer tiefen Porzellanschale völlig zur Trockne eingedampft und zum Schluß die Ammonsalze im Luftbade abgeraucht. Hierbei ist große Vorsicht geboten und vor allem zu beachten, daß besonders im Anfang die Temperatur des Luftbades nicht zu hoch ist, weil dann leicht ein Spritzen stattfindet. Entweichen keine Dämpfe mehr, so kann man die Porzellanschale auf dem Drahtnetz stärker erhitzen, event. auch die Flamme um den Rand derselben spielen lassen, um sich zu vergewissern, daß alle Ammonsalze vertrieben sind. Den Rückstand nahmen wir mit heißem Wasser und etwas Salzsäure auf und dampften nochmals zur Trockne ein etc. Die etwa 100 ccm betragende reine Cadmiumchloridlösung wurde nun zum Sieden erhitzt und mit einem nicht zu großen Überschuss von Kaliumkarbonat (20%ige Lösung) kochend heiß gefällt. Wir ziehen hier das Kaliumkarbonat dem Natriumkarbonat unbedingt vor, weil letzteres sich nicht so leicht auswaschen läßt wie ersteres. Hat sich der Niederschlag von basischem Cadmiumkarbonat vollständig abgesetzt, so wird er aufs Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit auf dem Platinblech rückstandslos verdampft. Das erhaltene Cadmiumkarbonat wird bei ca. 100° getrocknet, der Niederschlag möglichst vom Filter abgelöst und letz-

teres im Porzellantiegel für sich verascht. Ein vorausgehendes Durchfeuchten des Fließpapiers mit Ammonnitrat und nachheriges Trocknen desselben ist für eine leichte und sichere Verbrennung des Cadmiumfilters sehr zu empfehlen. Die Filterasche dampft man mit einigen Tropfen starker Salpetersäure ein, giebt die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht nun bis zur Gewichtskonstanz. Zu berücksichtigen hierbei ist, daß das Cadmiumoxyd leicht geringe Mengen von Kohlensäure zurückhält, daher man vorhandene Klümpchen entsprechend zerkleinern und das Ausglühen mehrmals wiederholen muß. Das von uns gewogene Cadmiumoxyd erwies sich bei einer Prüfung auf die Gegenwart von Wismutspuren als völlig frei davon, denn überschüssiges ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd erzeugte in den sauren Cadmiumlösungen nicht die geringsten Trübungen mehr, und der Schwefelammoniumniederschlag seinerseits besaß eine tadellos hellgelbe Cadmiumsulfidfarbe.

Analysen-Resultate.

1. Analyse. — 0.4061 g Bi + 0.3917 g Cd = 0.7978 g angewandte Substanz gaben: 0.4523 g Bi_2O_3 = 0.4057 g Bi = 50.85 % Bi (ber. = 50.90 %) und 0.4504 g CdO = 0.3940 g Cd = 49.38 % Cd (ber. = 49.10 %).

2. Analyse. — 0.4161 g Bi + 0.4092 g Cd = 0.8253 angewandte Substanz gaben: 0.4622 g Bi_2O_3 = 0.4146 g Bi = 50.24 % Bi (ber. = 50.42 %) und 0.4662 g CdO = 0.4079 g Cd = 49.42 % Cd (ber. = 49.58 %).

2. Trennung von Blei und Cadmium.

Hier diene uns als Ausgangsmaterial einerseits das Cadmiummetall, andererseits aus heißer Lösung umkrystallisiertes und bei 100° getrocknetes Bleinitrat. Je 0.5 g dieser Substanzen übergossen wir in einer Henkelschale mit 25—30 ccm warmem Wasser, fügten 5 ccm konz. Salpetersäure hinzu und dampften die Lösung zur Trockne ein. Der Trockenrückstand wurde mit 5 ccm konz. Salpetersäure und 30 ccm Wasser aufgenommen und kalt in eine Mischung von 15 ccm konz. Ammoniak und 30 ccm Wasserstoffhyperoxyd unter Umrühren eingetragen. Dabei entsteht anfänglich ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich aber bald rotgelb färbt¹

¹ Bei Gelegenheit sollen spezielle Analysen der Metallhyperoxydhydrate zur sicheren Aufklärung von deren Konstitution ausgeführt werden, desgleichen von einer unter anderen Umständen entstehenden, in schönen perlmutterglänzenden Blättern krystallisierenden höheren Oxydationsstufe des Bleies (cf. *Journ. pr. Chem.* N. F. 45, 112).

und unmittelbar zu Boden sinkt. Der entstandene Niederschlag wird noch mehrmals aufgerührt, aufs Filter gebracht und ausgewaschen, wie wir solches bei der ersten Trennung von Wismut und Cadmium angegeben haben. Da sich unser Niederschlag nicht völlig cadmiumfrei erwies, so war auch hier eine abermalige Fällung notwendig. Bei dieser bequem und rasch ausführbar sein sollenden Manipulation stellten sich indes Schwierigkeiten in den Weg, insofern sich die vorliegende Bleiverbindung als nur teilweise auf dem Filter löslich in erwärmter verdünnter Salpetersäure erwies. Zuerst versuchten wir die Lösung durch schwach verdünnte, rote, rauchende, aufgekochte Salpetersäure zu bewerkstelligen, was auch gelang, aber dabei wurde das Filtrierpapier zum Teil zerstört, und beeinflussten nun die in die Bleilösung hineingekommenen kleinen Mengen von organischer Substanz (Oxalsäure etc.) die vollständige Wiederausfällung des Bleies durch Wasserstoffsuperoxyd. Diese Empfindlichkeit gegen gewisse organische Substanzen schloß auch die Anwendung von Gemischen aus verdünnter Salpetersäure und Alkohol, Oxalsäure etc., welche sämtlich in dem gegebenen Falle eine gute Lösungskraft äufserten, aus. Nach mancherlei anderweitigen vergeblichen Lösungsversuchen kamen wir auf den richtigen Gedanken, das Wasserstoffsuperoxyd selbst auf Grund seiner auch reduzierend wirkenden Eigenschaften zur Erreichung unseres Zweckes zu benutzen, was uns zu einem schönen Erfolge verhalf. Als ganz außerordentlich wirksam stellte sich das folgende Verfahren heraus: Man durchfeuchtet das auf dem Filter befindliche Bleisuperoxyd mit heißer verdünnter Salpetersäure und giebt sogleich einige Kubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd verteilend darauf; sofort tritt eine lebhafte Lösung des Niederschlags unter Sauerstoffentwicklung (Trichter bedeckt halten!) ein. Wiederholt man diese Operation zwei-, höchstens dreimal, so ist alles Bleisuperoxyd vollständig gelöst. Die so erhaltene Bleilösung wird eingetrocknet, mit 30 bis 50 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure wieder aufgenommen und wie vorher gefällt. Die weitere Behandlung dieser zweiten Fällung und die schließliche Wägung des Bleies als geschmolzenes Oxyd im Platintiegel geschah genau nach den bei der Wismutbestimmung ausführlich beschriebenen Grundlagen.¹ In analoger Weise wie weiter oben wurde auch die Cadmiumbestimmung in den vereinigten Bleifiltraten ausgeführt.

¹ Cf. auch die früheren Originalarbeiten a. a. O.

Subst
= 0.
Subst
= 0.

scha
der
konz
eine
Einz
dem
stoff
dure
von
Auf
Am
resu
Am
miu
Sch
Blei
nach
kohl
Sch

Ver
Kup
oxy
der
lyse
oxy
wir
lang
Fal

Analysen-Resultate.

1. Analyse. — $0.4676 \text{ g Pb(NO}_3)_2 + 0.4541 \text{ g Cd} = 0.9217 \text{ g angewandte Substanz gaben: } 0.3140 \text{ g PbO} = 34.07\% \text{ PbO (ber. } 34.17\%) \text{ und } 0.5180 \text{ g CdO} = 0.4592 \text{ g Cd} = 49.17\% \text{ Cd (ber. } 49.27\%).$

2. Analyse. — $0.4585 \text{ g Pb(NO}_3)_2 + 0.5464 \text{ g Cd} = 1.0049 \text{ g angewandte Substanz gaben: } 0.3099 \text{ g PbO} = 30.84\% \text{ PbO (ber. } 30.73\%) \text{ und } 0.6267 \text{ g CdO} = 0.5483 \text{ g Cd} = 54.56\% \text{ Cd (ber. } 54.37\%).$

Bei unseren ersten Analysen pflegten wir, wie das früher geschah,² zur sicheren vollkommenen Ausfällung des Bleies kurz vor der jedesmaligen Abfiltrierung des Niederschlags noch 5 ccm einer konz. Ammonkarbonatlösung dem Ganzen zuzusetzen. Allein bei einer Reihe nach der umgekehrten Fällungsmethode vorgenommenen Einzelbestimmungen stellte es sich heraus, daß das Blei, analog dem Wismut und dem Mangan, durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd vollständig ausgefällt wird, so daß man weder durch Schwefelammonium, noch durch andere Reagentien Spuren von Blei in den erhaltenen Filtraten nachzuweisen imstande ist. Auf diese Thatsache hin erscheint daher ein schließlicher Extra-Ammonkarbonatzusatz als überflüssig. Die oben mitgeteilten Zahlenresultate sind durch einfache Wasserstoffsuperoxydfällung ohne Ammonkarbonat-Gegenwart erzielt worden. Die betreffenden Cadmiumpräparate gaben in salpetersaurer oder essigsaurer Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt nicht die mindeste Trübung von Bleisulfat, ebenso wenig wie in dem gewogenen Bleioxyd Cadmium nachweisbar war (Ausfällung des Bleies mit Schwefelsäure plus Alkohol und Prüfung des Filtrates nach Verjagung des Alkohols mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Ammoniumsulfid).

3. Trennung von Mangan und Kupfer.

Während die bisher erwähnten Trennungen einen stets glatten Verlauf nahmen, bereitete uns die Scheidung des Mangans von Kupfer und Cadmium einige Schwierigkeiten, da das Manganhyperoxydhydrat die analytisch so verderbliche Eigenschaft des Mitreißens der gelöst zu bleibenden Metalle besitzt. Bei unseren ersten Analysen, bei denen wir Ammoniak, Ammonsalze und Wasserstoffsuperoxyd in denselben Mengenverhältnissen wie vorhin anwandten, fanden wir das Mangan noch immer kupferhaltig (ca. $0.4\text{--}0.5\%$) und gelangten unter derartigen Versuchsbedingungen erst nach dreimaliger Fällung zu guten Resultaten. Wir steigerten nunmehr allmählich

¹ Cf. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 450.

Z. anorg. Chem. VIII.

den Zusatz des Ammoniaks, sowie der Säure und erreichten mit Zunahme der Ammonsalzmenge fortschreitend bessere Ergebnisse. Absolut genaue Werte ergab endlich das folgende Verfahren: Je 0.5 g Kupfersulfat und Manganammonsulfat lösten wir in 30 ccm Wasser, gaben 10 ccm konz. Salpetersäure hinzu und trugen diese Flüssigkeit in ein Gemisch von 40 ccm Ammoniak und ebenso viel Wasserstoffsuperoxyd ein. Unter beträchtlicher Sauerstoffentwicklung bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. Stellt man jetzt die Schale bedeckt auf ein Wasserbad und rührt von Zeit zu Zeit das Ganze tüchtig durch, so sinkt das Mangan langsam zu Boden und die intensive Blaufärbung der überstehenden Flüssigkeit tritt deutlich hervor. Hat man etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert, so läßt sich der Niederschlag, auch nach dem Erkalten, glatt abfiltrieren. Das auf einem nicht zu kleinen Filter gesammelte Manganhyperoxyd wäscht man zuerst zweckmäfsig mit etwas Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd enthaltendem Wasser aus, zum Schluß nur mit Wasser, gleichgültig ob kalt oder warm. Diese erste Ausscheidung schließt noch immer 0.5% Kupfer ein, und ist daher eine zweite Fällung nicht zu umgehen. Zum Auflösen des Mangans wandten wir hier, und zwar mit überraschender Wirkung, ein Gemisch von verdünnter, heißer Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd an, worin sich der Manganniederschlag fast momentan unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zersetzt, so daß man auch in diesem Falle die Lösung direkt auf dem Filter vornehmen kann. Nach dem Eintrocknen¹ der Manganolösung auf dem Wasserbade nimmt man den Rückstand mit 10 ccm konz. Salpetersäure und 30 ccm Wasser auf und verfährt weiterhin genau so, wie bereits beschrieben. Selbstverständlich darf man voraussetzen, daß die Mangankupfertrennung bei Anwendung von konz. Salzsäure anstatt Salpetersäure mit den gleichen positiven Resultaten gelingt. Da bei dem Abfiltrieren die letzten Reste des Mangansuperoxydhydrates hartnäckig dem Porzellan anhaften, bedient man sich zu deren Entfernung am vorteilhaftesten einer kräftigen Federbürste,² mit welcher sich die Schale genügend reinigen läßt.

¹ Was man sich ersparen kann, wenn man den Niederschlag direkt in der vorgeschriebenen Menge Salpetersäure und Wasser löst.

² Dicht am Kiel abgestutzte Gänseflügelfedern. Die Benutzung mit Kautschukschlauchenden versehener Glasstäbe ist unrationell, weil weiche Niederschläge sich nicht unerheblich an Gummisubstanzen festsetzen und dadurch der Analyse verloren gehen.

Bei
inden
Fällu
sein
rein
hinre
haltig
fernu
es w
hafte
etwa
in e
Man
wicht
dem

super
Kies
SiO₂
Kup
hat
in e

von
star
gans
Spur
Flüs
nehr

dem
tete
säur
pete
wir
gesc
gerä
zu

Bei der ersten Manganfällung kann man sich diese Arbeit sparen, indem man die salzsaure Lösung des Manganniederschlags in der Fällungsschale selbst wieder eindampft. Auch möge hier erwähnt sein, daß man nicht nötig hat, die erste Manganfällung chemisch rein auszuwaschen, sondern ein sechs- bis achtmaliges Aufspritzen hinreicht. Das anfängliche Auswaschen mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Ammonwasser erweist sich als besonders wirksam zur Entfernung des Kupferoxydammoniaks aus dem Filtrierpapier, welchem es wohl als eine lose Verbindung mit der Cellulose äußerst fest anhaftet. Der ausgewaschene Manganniederschlag wird zweckmäßig etwas im Luftbade vorgetrocknet, ehe er zusammen mit dem Filter in einem Porzellan- oder Platintiegel verascht und geglüht wird. Man setzt das Glühen, zum Schluß vor dem Gebläse, bis zur Gewichtskonstanz fort. Ein Zerdrücken der kompakteren Partien nach dem ersten Glühen ist sehr anzuraten.

Auffallend ist, daß bei den Manganfällungen mit Wasserstoffsuperoxyd nur der kleinste Teil der in dem Reagenz enthaltenen Kieselsäure von dem Niederschlage mitgerissen wird (0.001—0.0015 g SiO_2), während der größte Teil derselben in der ammoniakalischen Kupferlösung bleibt. Im Interesse der Genauigkeit der Bestimmung hat man aber die vorhandene Kieselsäure durch Auflösen des Mn_3O_4 in einer Porzellanschale etc. abzuscheiden und extra zu wägen.

Daß das Mangan völlig kupferfrei war, wiesen wir im Filtrate von der Kieselsäure dadurch nach, daß wir dasselbe reichlich mit starker Essigsäure versetzten (um ein späteres Ausfallen des Mangans zu verhindern) und mit Ammoniak übersättigten, wobei keine Spur einer Blaufärbung auftrat. Ebenso wenig erzeugte in obiger Flüssigkeit eine frische Ferrocyankaliumlösung irgend welche wahrnehmbare Braunfärbung.

Das alles Kupfer enthaltende tiefblaue Manganoltrat wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet. Den Trockenrückstand durchfeuchteten wir mit Wasser, gaben dazu vorsichtig 15 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzen zur Vertreibung der in Freiheit gesetzten Salpetersäure über eine Stunde auf dem Wasserbade. Sodann fügten wir eine genügende Menge Wasser hinzu, filtrierten von der ausgeschiedenen Kieselsäure und den sonstigen Unreinigkeiten in ein geräumiges Becherglas und erhitzen die wenigstens auf 350 ccm zu verdünnende Flüssigkeit auf ziemlich 100°. In die kochend

heifse Lösung leitet man nun unter fortdauerndem Erwärmen Schwefelwasserstoffgas ein, bis sich das gefällte Kupfersulfid tiefschwarz gefärbt rasch ablagert und die darüber stehende Flüssigkeit völlig klar erscheint, welcher Zustand ungefähr innerhalb einer Stunde erreicht wird. Bringt man ein so gefälltes Kupfersulfid auf das Filter, so erhält man ein tadellos klares, gänzlich kupfersulfid-freies Filtrat. Ist der Niederschlag genügend ausgewaschen worden (durch warmes, schwefelwasserstoffhaltiges Wasser), so trocknet man ihn ohne Verzug bei ca. 95°. Das trockene Kupfersulfid trennt man vom Filter und verascht letzteres für sich im Roseschen Tiegel. Zur Filterasche giebt man dann die beiseite gestellte Hauptkupfermenge und erhitzt zuvörderst nur schwach kurze Zeit mit der gewöhnlichen Flamme, zerkleinert darauf das vorhandene Gemisch von Sulfid, Oxyd und Metall mit einem Glasstäbchen und glüht es nun erst anhaltend im Sauerstoffstrome, zum Schluss unter Anwendung einer senkrechten Gebläseflamme, für welchen Zweck sich am besten ein mit der Wasserleitung verbundenes, selbstthätig wirkendes Gebläse eignet.

Analytische Resultate.

1. Analyse. — 0.5638 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.3693 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 0.9331 g angewandte Substanz gaben: 0.1143 g Mn_2O_3 = 0.1037 g MnO = 11.11% MnO (ber. 10.95%) und 0.1170 g CuO = 12.54% CuO (ber. 12.59%).

2. Analyse. — 0.5962 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.3570 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 0.9532 g angewandte Substanz gaben: 0.1197 g Mn_2O_3 = 0.1085 g MnO = 11.38% MnO (ber. 11.34%) und 0.1126 g CuO = 11.81% CuO (ber. 11.92%).

4. Trennung von Mangan und Cadmium.

Zur Trennung dieser beiden Metalle lösten wir je ca. 0.4 g Manganammonsulfat und Cadmiumnitrat (aus metallischem Cadmium) in 30 ccm Wasser auf und fügten sodann 10 ccm konz. Salpetersäure hinzu, welche Lösung in ein Gemisch von 30 ccm Wasser, 40 ccm konz. Ammoniak und 40 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung geschüttet wurde. Die weitere Behandlung dieser Fällung erfolgt genau so, wie bei der Trennung von Mangan und Kupfer. Auch das in der Lösung befindliche Cadmium wurde hier ganz ebenso, wie solches bei der Trennung von Kupfer und Cadmium geschah, bestimmt.

Die jedesmal angestellten Prüfungen des gewogenen Mn_2O_3 auf Cadmium und des CdO auf Mangan zeigten, daß die betreffenden Trennungen vollständig genau verlaufen waren.

Analytische Resultate.

1. Analyse. — $0.5468 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.3347 \text{ g Cd} = 0.8815 \text{ g}$ angewandte Substanz gaben: $0.1094 \text{ g Mn}_2\text{O}_3 = 0.0991 \text{ g MnO} = 11.24\% \text{ MnO}$ (ber. 11.25%) und $0.3816 \text{ g CdO} = 0.3338 \text{ g Cd} = 37.87\% \text{ Cd}$ (ber. 37.97%).

2. Analyse. — $0.4529 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5443 \text{ g Cd} = 0.9972 \text{ g}$ angewandte Substanz gaben: $0.0911 \text{ g Mn}_2\text{O}_3 = 0.0826 \text{ g MnO} = 8.27\% \text{ MnO}$ (ber. 8.23%) und $0.6238 \text{ g CdO} = 0.5458 \text{ g Cd} = 54.73\% \text{ Cd}$ (ber. 54.58%).

Nachtrag.

Von P. JANNASCH.

Bei den von mir und meinen Schülern in die analytische Chemie eingeführten Metalltrennungen durch Wasserstoffsuperoxyd treten eine Reihe von Vorzügen gegenüber anderen Fällungsmethoden unverkennbar hervor. Das verdanken diese Fällungen den analytisch ausgezeichneten Eigenschaften der Hyperoxydhydrate: ihren charakteristischen Färbungen, ihrer großen Schwere und der damit verknüpften momentanen Ablagerung in der Flüssigkeit, ferner einem raschen und klaren Abfiltrieren, leichtem Auswaschen und vor allem ihrer absoluten Unlöslichkeit in relativ sehr beträchtlichen Mengen von Ammonsalzen und freiem Ammoniak. Derartige günstige Versuchsbedingungen fördern natürlich ungemein die Genauigkeit und Schärfe der Analysen, so daß in vielen Fällen bereits eine einmalige Ausscheidung zu recht guten, oder doch den Anforderungen der Praxis genügenden Werten führte, während eine zweimalige, mühelos ausführbare Fällung absolut genaue Resultate lieferte, sicher bewiesen durch die chemisch reine Beschaffenheit der zur Wägung gelangten Oxyde. Eine fatale Zugabe bestand leider bis jetzt in den Verunreinigungen des käuflichen Wasserstoffsuperoxydes, besonders an Kieselsäure, welcher Übelstand mich am Schluß meiner letzten publizierten Abhandlung¹ zu einer Bitte an die chemischen Fabrikanten um ein direkt ohne vorherige Reinigung anwendbares und zugleich billiges Präparat veranlafte,² ein Wunsch, welchem die Erfüllung wider Erwarten rasch auf dem Fusse nachfolgen sollte, wenn auch von einer anderen Seite her, indem die verdienstvolle Arbeit von R. WOLFFENSTEIN³ ein praktisches Reinigungsverfahren des Wasserstoffsuperoxydes durch einfache Destillation desselben im

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2231.

² In deren Wortlaut zufolge eines Druckfehlers gerade die als Beimischung so lästige Kieselsäure mit anzuführen vergessen ist.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 3307.

Vakuum brachte. Damit stehen der allgemeinen Einführung der Wasserstoffsuperoxydfällungen in die Praxis der Laboratorien keinerlei Unbequemlichkeiten mehr im Wege.

Vor allen Dingen muß man sich bei den Wasserstoffsuperoxydtrennungen streng an die von uns zunächst ermittelten Fällungsverhältnisse halten, um richtige Bestimmungen zu erzielen. Daß man in manchen Fällen anstatt der 5, resp. 10 ccm konz. Salpetersäure die gleichen Volumina einer anderen Säure wie Salzsäure oder Essigsäure wird substituieren können, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung; man Sorge aber nicht bloß für die Gegenwart einer hinreichenden Menge von Ammonsalz, sondern man hüte sich auch andererseits vor allen unnötigen Überschreitungen der erforderlichen Säuremengen, da alsdann von einer bestimmten Grenze ab die Ausfällungen unvollständig verlaufen. Gegen organische Verbindungen sind Mangan, Blei und Wismut im allgemeinen äußerst empfindlich, besonders gegen mehrbasische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure etc., von welch letzteren schon geringe Mengen genügen, ihre Fällung vollständig zu verhindern. Von Essigsäure speziell (5—15 ccm Eisessig) werden Wismut und Blei so gut wie gar nicht beeinflusst, wohl aber das Mangan. Gerade diese Verhältnisse bedürfen noch näherer Studien, vielleicht auch im Hinblick auf neue Trennungsformen.

Die in Lösung verbliebenen Metalle haben wir im Interesse des zu erreichenden Zweckes nach der zunächst gebotenen sichersten Art bestimmt. Selbstverständlich sind hier auch noch andere Modifikationen, wie beispielsweise eine direkte Fällung der ammoniakalischen Cadmiumlösung durch Ammoniumsulfid etc. und anderes zu versuchen. In erster Linie muß aber daran gedacht werden, die ammoniakalischen Filtrate nach passender Konzentration der Elektrolyse zu unterwerfen, wozu wir bereits die nötigen Vorkehrungen getroffen haben. Daran beabsichtigen wir besondere elektrolytische Ausfällungen von Metallen bei gleichzeitiger Gegenwart von organischen Substanzen (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Hydroxylamin etc.) und Wasserstoffsuperoxyd vorzunehmen, um vielleicht auf diesem Wege zu Metalltrennungen zu gelangen.

Ein weiterer großer Vorzug der in Rede stehenden Metalltrennungen besteht darin, daß es uns gelang, die isolierten Metalloxyde als solche im Platintiegel zu wägen. Bei Anwendung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd läßt sich diese Wägungsform offenbar auch mit Nutzen zu Atomgewichtsermittlungen der ein-

zelenen Metalle selbst verwerten, zumal für das Mangan, das Wismut und das Blei nur wenige derartige unter sehr günstigen Versuchsbedingungen unternommene Bestimmungen vorliegen.

Die weitere Fortsetzung der Wasserstoffsuperoxydfällungen hat H. E. VON CLOEDT übernommen und zwar die Trennungen des Wismutes und Bleies von Quecksilber und Arsen, sowie diejenigen des Mangans, Eisens und der Thonerde von Chrom; auch sind von H. A. RÖTTGEN bereits einige Versuche über die Scheidung des Eisens vom Titan begonnen worden.

Über Metalltrennungen unter Benutzung von Ammonpersulfat als Oxydationsmittel werde ich demnächst in Gemeinschaft mit H. HERM. KAMMERER, der bereits seit einiger Zeit mit diesen Untersuchungen beschäftigt ist, näheres berichten.

Heidelberg, Univ.-Laboratorium, Januar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1895.

Über die Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.¹

Mit 1 Figur im Text.

BERTHELOT² hat vor gewisser Zeit den wohlbekannten Versuch über die Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff ausgeführt, und daraus geschlossen, daß dieser Körper genau bei derselben Temperatur sich zu zersetzen beginnt, bei welcher er zu entstehen anfängt, nämlich in der Rotglut. Und zwar soll diese Zersetzung durch Erhitzen einfach in einem Zerfall des Schwefelkohlenstoffmoleküls in Schwefel und Kohlenstoff ohne Bildung von Monosulfid bestehen.

Indessen dürfte dieser Vorgang doch von etwas komplizierterer Art sein. — Bei Gelegenheit einer früheren Arbeit³ schienen mir einige Thatsachen darauf hinzuweisen, daß selbst geringe Wärme, wenn sie nur genügend lange einwirkt, einen polymerisierenden Einfluß auf den Schwefelkohlenstoff ausübt. Je höher die Temperatur geht, desto deutlicher ist diese Einwirkung. Wahrscheinlich rührt der unangenehme Geruch des gewöhnlichen Schwefelkohlenstoffes von Spuren dieser Kondensationsprodukte her. — Ich bin jetzt in der Lage, etwas genauer über diese Beobachtungen zu berichten.

In einer neueren Arbeit⁴ berichtet BÉLA V. LENGYEL über die Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff. Der elektrische Funke übt eine zersetzende Wirkung auf denselben aus, und nach Verlauf einer gewissen Zeit bildet sich eine beträchtliche Menge einer roten Flüssigkeit: das Sesquisulfid des Kohlenstoffes C_2S_3 . Über die Art der Entstehung dieses Kondensationsproduktes spricht sich BÉLA V. LENGYEL nicht aus. Da nun in dem elektrischen Flammenbogen neben der Elektrizität

¹ Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von EDMUND THIELE, München.

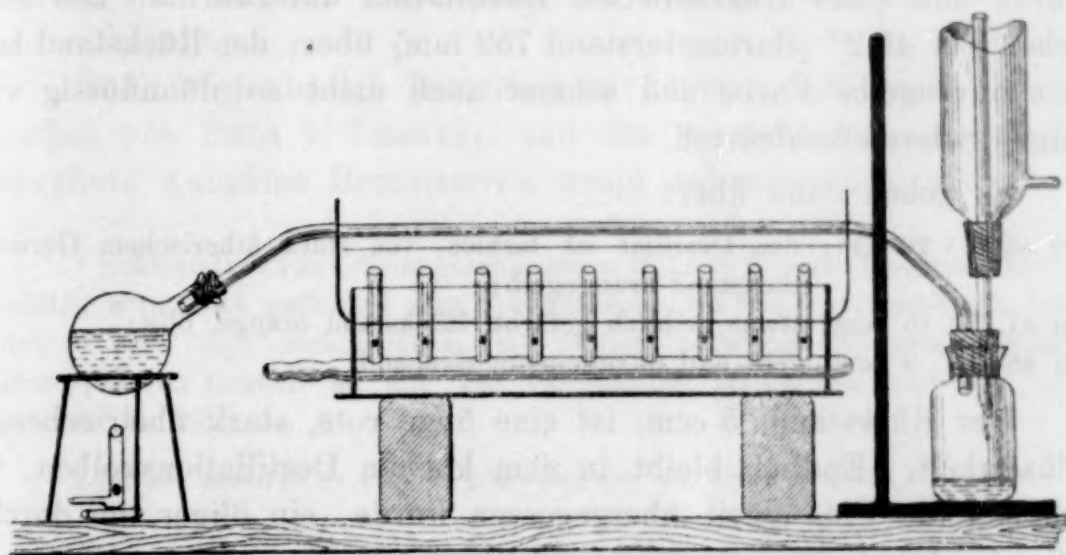
² *Encyclop. chim.* II. 2, 170. *Bull. soc. chim.* 11, 450.

³ *Bull. Acad. Belg.* [3] 26, 364. *Diese Zeitschr.* 6, 255.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2960.

und der Wärme auch die Wirkung des Lichtes zu beachten ist, so kann die Entstehungsursache der Kondensationsprodukte sowohl auf einem dieser Gründe als auf allen dreien zugleich beruhen. Und die Erklärung ist um so verwickelter, da durch Wirkung des Lichtes allein ein Zersetzungsprodukt des Schwefelkohlenstoffes entsteht, nach SIDOT:¹ (CS)ⁿ. — Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob durch Einwirkung von Hitze allein nicht auch das Sesquisulfid entsteht. Nach meinen Versuchen, die bei verhältnismässig niedriger Temperatur ausgeführt wurden, ist dies wahrscheinlich, und man wird jedenfalls bei Anwendung höherer Temperaturen, als sie mir zu Gebote standen, vollständig zufriedenstellende Resultate erhalten.

Ich wandte bei den Versuchen folgenden Apparat an:



In dem kleinen Glaskolben von ungefähr $\frac{1}{2}$ l Inhalt läßt man reinen und trockenen Schwefelkohlenstoff sieden. Das Ableitungsröhr (8 mm im inneren Durchmesser) ist aus böhmischem Glas. Die Dämpfe kondensieren sich in einem aufrecht stehenden Kühler und fließen in das darunter befindliche fest abgeschlossene Gefäß. Die Korkstopfen müssen sehr sorgfältig schliessen und der Kühler durch ein Sicherheitsröhr abgeschlossen sein, damit keine Luft in den Apparat eintreten kann. Dies Experiment ist nicht ohne Gefahr.

Man beginnt damit, die Luft aus dem Apparat durch die Dämpfe des CS₂ zu vertreiben, läßt erst dann Wasser durch den Kühler laufen, und setzt nach und nach die einzelnen Flammen des Verbrennungsofens in Brand. Die Temperatur steigt auf ungefähr

¹ *Compt. rend.* 81, 31.

600°. Der Schwefelkohlenstoff muß sehr langsam sieden, damit die Dämpfe innerhalb der Röhre bleiben können, und die ganze Destillation nimmt dann mehr als 2 Stunden in Anspruch. Nachdem der Apparat erkaltet ist, destilliert man die erhaltene Flüssigkeit von neuem in derselben Weise. Ich habe diese Operation in einer Woche 15 Mal wiederholt.

Das Produkt erscheint nicht stark verändert. Der Rückstand bei den letzten Destillationen färbt sich stark gelb, während das Destillat ein ganz farbloses Produkt ist, es ist sehr übelriechend. Die Röhre hat sich mit einem leichten, schwarzen, glänzenden Spiegel bedeckt, der jedoch nicht reine Kohle ist, da sich in demselben Spuren von Schwefel nachweisen lassen. Das Reaktionsprodukt wurde nun einer fraktionierten Destillation unterworfen: 250 ccm gehen bei 46.2° (Barometerstand 752 mm) über; der Rückstand hat eine olivengelbe Farbe und scheint auch nicht so dünnflüssig wie reiner Schwefelkohlenstoff.

Es gehen dann über:

- bei 46.5° : 20 ccm, das Destillat ist farblos, von stark ätherischem Geruch, Rückstand orangegelb;
- bei 47.1° : 16 ccm, etwas gelblich gefärbt, Rückstand orange, ölig;
- bei 48.5° : 8 ccm, gelb und unangenehm riechend.

Der Rückstand, 5 ccm, ist eine ölige rote, stark übelriechende Flüssigkeit. Endlich bleibt in dem kleinen Destillationskolben, in welchen die Flüssigkeit übergegossen wurde, ein öliger, im durchfallenden Lichte braunroter, im reflektierten Lichte schwarzer Tropfen, der nicht mehr destilliert. Die im Schwefelkohlenstoff enthaltenen Spuren von Schwefel gehen mit diesem über, und man kann sie durch Verdunstenlassen der lichten Fraktionen nachweisen.

Der braunrote Rückstand dürfte nun wohl das von BÉLA v. LENGYEL beschriebene Sesquisulfid sein. Zur Analyse reichte die Substanzmenge nicht aus. Ich habe jedoch folgende Versuche damit gemacht. Die Substanz wurde in drei Teile geteilt:

Der erste Tropfen wurde auf einem Uhrglas in einem Trockenschrank auf 120° erhitzt. Nach wenigen Minuten war die Substanz in eine schwarze Masse verwandelt. Ein zweiter Tropfen wurde in Chloroform gelöst; die rötliche Lösung gab, mit einem Tropfen Brom versetzt, nach dem Einengen unter der Luftpumpe einen hellgelben flockigen Niederschlag. Der dritte Tropfen, ebenfalls auf ein Uhrglas gebracht, verwandelte sich spontan in die schwarze Modifikation, er löste sich dann langsam in konz. Kalilauge; die Lösung

war rot und gab beim Neutralisieren mit Salzsäure zahlreiche braune Flöckchen.

Es scheint also nach diesen Reaktionen das durch Einwirkung der Hitze auf die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff gebildete Produkt dasselbe zu sein, welches BÉLA von LENGYEL untersucht hat. Jedenfalls ist es der Körper, welcher den unangenehmen Geruch des unreinen Schwefelkohlenstoffes hervorruft.

Da es mir möglich war, andererseits zu zeigen,¹ dafs der Schwefelkohlenstoff stark verändert wird, wenn man ihn im geschlossenen Rohre auf eine Temperatur von ungefähr 175° erhitzt, so ist jedenfalls anzunehmen, dafs eine sehr hohe Temperatur nicht notwendig ist, um einen gewissen Teil der Substanz zu polymerisieren, wenn nur die Einwirkung der Wärme genügend lange Zeit vor sich geht.

Endlich glaube ich bemerken zu dürfen, dafs nach den Versuchen von BÉLA v. LENGYEL und den vorstehenden die eingangs erwähnte Annahme BERTHELOT's wenig wahrscheinlich ist.

¹ Schwefelkohlenstoff, im geschlossenen Rohr 16 Stunden lang auf 160—175° erhitzt, wird stark gelb und sehr übelriechend. Im Vakuum verdampft, hinterliefs er eine ölige dunkelbraune, mit einigen schwarzen Körnern durchsetzte Masse, deren Geruch an den von verbranntem Kautschuk erinnerte. (*Diese Zeitschr.* 6, 255.)

Lüttich, Institut de chimie générale, den 16. Januar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1895.

Neue Nitrosoverbindungen des Eisens.

Von

K. A. HOFMANN und O. F. WIEDE.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze, wie Ferrosulfat, Ferrochlorid und Ferrobromid, ist eine bekannte Erscheinung. Nach GAY¹ bilden sich dabei keine bestimmten Verbindungen, da im Vakuum fast vollkommene Abgabe des Gases, und beim Durchleiten von Wasserstoff völlige Verdrängung des Stickoxydes eintritt. Beständige Verbindungen der Nitrosogruppe mit Eisen liegen aber vor in den von ROUSSIN² entdeckten, von PAWEL³ und PORZCZINSKY, und neuerdings von L. MARCHLEWSKI und J. SACHS⁴ untersuchten Salzen der Eisenheptanitrososulfosäure. PAWEL gab dem Kalisalz schliesslich die Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, welche von MARCHLEWSKI und SACHS bestätigt wurde. Das daraus durch Einwirkung von starker Kalilauge entstehende Salz der Tetrasäure besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2\text{K}_2$. Da der Äthylester der Säure leicht Äthylsulfid oder dessen Umwandlungsprodukte liefert, so müssen die Äthylgruppen, und folglich auch die Kaliumatome des Kaliumeisentetranitrososulfonats direkt an Schwefel gebunden sein. Die an und für sich schwach saure Natur der Gruppe FeSH , wie sie z. B. in dem Kaliumferrisulfid FeS_2K zum Ausdruck kommt, ist durch den Einfluss der Nitrosogruppen erheblich gesteigert. Wir versuchten nun das Sulfhydryl durch den Rest der Thioschwefelsäure zu ersetzen. Es gelang uns, wohl charakterisierte Salze einer Säure von der Formel $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SSO}_2\text{OH}$ darzustellen.

Lässt man analog dem bisher üblichen Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze der Eisenheptanitrososulfosäure Ferrosulfat auf eine Lösung von Alkalinitrit und Alkalithiosulfat einwirken (letzteres an Stelle von Alkalisulfid), so erhält man intensiv braun gefärbte Lösungen. Diesen lassen sich durch Aceton, wie auch

¹ *Compt. rend.* 89, 410.

² *Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 285. *Bull. Soc. Chim.* (1860).

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1951.

⁴ *Diese Zeitschr.* 2, 175.

durch Alkohol die entsprechenden Alkalisalze der Dinitrosothiosulfosäure entziehen, doch scheinen die organischen Solventien, besonders beim Erwärmen, eine schwach zersetzende Wirkung auszuüben, so daß die Ausbeute nach diesem Verfahren eine unbefriedigende ist. Auch gewährt der hierbei sich abspielende, komplizierte Prozeß keinerlei Einblick in die Konstitution der entstandenen Verbindung; denn jedenfalls muß aus dem Nitrit durch einen Reduktionsvorgang die Nitrosogruppe gebildet werden. Als reduzierendes Agens mag in erster Linie ein Teil des Eisens, durch den Übergang aus der Oxydul- in die Oxydform, zu betrachten sein, wenigstens scheidet sich Eisenhydroxyd in großer Menge ab. Doch ist damit nicht ausgeschlossen, daß auch die Thioschwefelsäure Zersetzung erfährt.

Leitet man Stickoxyd durch eine konz. Lösung von 200 g Eisenvitriol und 300 g Kaliumthiosulfat in Wasser von Zimmertemperatur, so färbt sich die Lösung sofort intensiv braun, und bei fortgesetztem Durchleiten des Gases scheiden sich bronzeglänzende, rotbraune Blättchen des Kaliumsalzes der neuen Verbindung ab. Wenn nach 4stündigem Durchleiten des Stickoxydes keine Vermehrung der Krystalle eintritt, so wird abgesaugt. Zu einer Abscheidung von Eisenhydroxyd kommt es hierbei nicht. Die Krystalle werden in möglichst wenig Wasser von 80° gelöst und nach dem Filtrieren durch Abkühlen zum Teil wieder ausgeschieden. An umkrystallisiertem Produkt wurden erhalten ca. 35 g des trockenen Salzes. Nach ca. 12stündigem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum besaßen dieselben folgende Zusammensetzung:

Für $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{K} + 1\text{H}_2\text{O}$:

	Fe	N	S	K	H ₂ O
Berechnete Prozente:	19.7	9.8	22.5	13.7	6.3
Gefundene Prozente:	20.2	9.5	23.2	13.5	6.5
	—	9.3	—	—	6.3
	—	9.4	—	—	—

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von DUMAS ausgeführt, mit der Änderung, daß auf die nur 20 cm lange Kupferoxydschicht drei im Wasserstoffstrom reduzierte Kupferspiralen von je 12 cm Länge folgten. Der aufgefangene Stickstoff gab mit Ferrosulfat keine Stickoxydreaktion. Zur Eisen- und Kaliumbestimmung wurde die Verbindung durch schwaches Glühen zerstört, nach Ab-

rauchen mit Salpetersäure durch Ammoniak das Eisen vom Kalium getrennt. — Die Schwefelbestimmung erfolgte nach der Methode von CARIUS. Das Wasser wurde durch Glühen der Substanz in einer Verbrennungsröhre und Auffangen im Chlorcalciumapparat bestimmt. Um das Übergehen von höheren Stickoxyden zu verhindern, wurde eine bei höherer Temperatur in Stickstoff getrocknete reduzierte Kupferspirale vorgelegt.

Das Kalisalz ist in warmem Wasser verhältnismäßig schwer, in kaltem sehr wenig löslich. 1 cg genügt, um $\frac{1}{2}$ l Wasser intensiv gelb zu färben. Wasserfreier Alkohol löst nicht, wohl aber 50%iger. Aceton löst in der Wärme, Äther gar nicht. Konz. Schwefelsäure löst zunächst ohne Zersetzung mit intensiv grünstichig gelber Farbe. Die Lösung zeigt einseitige Absorption des blauen und violetten Lichtes: von $\lambda=514$ an. Beim Erhitzen tritt vorübergehend Rosafärbung auf, dann erfolgt Zersetzung. Alkalien zersetzen erst in der Wärme teilweise, Ammoniak zersetzt vollständig. Hydroxylamin bei Gegenwart von etwas Alkali bewirkt unter Gasentwicklung Abscheidung von Eisenhydroxyd.

Zur Darstellung des Natriumsalzes verfährt man in ganz entsprechender Weise. Die Krystallisation erfolgt hier langsamer wegen der größeren Löslichkeit des Produktes. Die ausfallenden Krystalle sind glänzend schwarze Blättchen, die zuweilen in büschelförmig anschliessende, lange Nadeln übergehen. Die Blättchen lösen sich in Wasser und Alkohol erheblich leichter als das Kalisalz, und zwar mit intensiv brauner Farbe. Die Lösung in Alkohol zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, ein Band mit dem Absorptionsmaximum $\lambda=585$, und eine fernere, viel intensivere Absorption von $\lambda=516$ an, nach dem brechbareren Ende zu. Gegen konz. Schwefelsäure zeigt die Verbindung dasselbe Verhalten wie das Kalisalz. Die aus 80%igem Alkohol bei 80° umkrystallisierte Substanz wurde nach dem Trocknen in einer Stickoxydatmosphäre über Schwefelsäure analysiert. Bei der grossen Zersetzlichkeit erschien das Aufbewahren in einer Stickoxydatmosphäre zweckmässig. Unter 0° ist die Verbindung einige Zeit beständig, es entweichen bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend geringe Mengen von Stickoxyd.

Zusammensetzung für $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SSO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$:

	Fe	N	Na	H ₂ O	S
Berechnete Prozente	19.5	9.8	8.0	12.5	22.3
Gefundene Prozente	19.2	9.8	7.7	12.5	23.1
	19.3	9.1	7.8	—	—

Das Ammonsalz wurde wie das Kalisalz dargestellt. Vermöge seiner geringen Löslichkeit in Wasser fällt es in Krystallflimmern von glänzend schwarzer Farbe aus. Es zeichnet sich im reinen Zustande wie das Kalisalz vor dem Natriumsalz durch weit gröfsere Beständigkeit aus. Eine geringe Menge von freiem Ammoniak bewirkt Zersetzung. Es läfst sich fast ohne Zersetzung durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser in Form von grofsen, glänzend schwarzen Platten erhalten. Die Lösung in Wasser, verdünntem Alkohol oder konz. Schwefelsäure besitzt dieselbe intensiv braune, resp. grünstichig gelbe Farbe, und dasselbe Absorptionsspektrum wie das Kalisalz.

Zusammensetzung für $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{NH}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$:

	Fe	N	S	NH ₃	H
Berechnete Prozente	21.2	16.0	24.2	6.4	1.9
Gefundene Prozente	22.1	16.4	25.1	6.5	2.0
	—	—	—	6.3	1.9

Die Ammoniakbestimmung geschah durch Destillieren mit Kalilauge und Titrieren. — Den drei eben beschriebenen Salzen liegt offenbar dieselbe Säure zu Grunde. Angesichts der Bildungsweise und der Analysen stellen wir die allgemeine Formel auf:

$(\text{NO})_2\text{Fe}-\text{S}-\text{SO}_3\text{M} + x\text{H}_2\text{O}$. Die Säure nennen wir Dinitrosoeisen-thiosulfosäure. Nach den von uns gewählten Mengenverhältnissen trifft 1 Mol. Ferrosulfat auf 2 Mol. Thiosulfat. Die Bildung läfst sich in folgender Weise formulieren: $2\text{KO}_3\text{SS}-\text{Fe}-\text{SSO}_3\text{K} + 4\text{NO} = 2(\text{NO})_2\text{FeS}_2\text{O}_3\text{K} + 2\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$.

Ein Überschufs an Eisen scheint der Bildung des Salzes günstig zu sein, da mit der Menge des Ferrosalzes die Absorptionsfähigkeit der Lösung dem Stickoxyd gegenüber sich vermehrt. Über das Schicksal der bei der Reaktion abgespaltenen $\text{S}_2\text{O}_3\text{K}$ -Gruppe vermögen wir Bestimmtes nicht auszusagen, wahrscheinlich aber bildet sich Tetrathionat. Kaliumtetrathionat scheint mit Ferrosulfat und Stickoxyd keine unseren Salzen analoge Verbindung zu liefern. Wir werden unsere Säure nach verschiedenen Richtungen studieren und vor allem auch den Übergang in die bekannten Salze der Eisentetra- und Heptanitrososulfosäure versuchen.

Es ist sehr interessant, dafs in unserer neuen Verbindung das Eisen durch Kobalt vertreten werden kann. Bisher gelang es nicht

analog der Eisenheptanitroso- und -tetranitrososulfosäure, eine Kobaltnitrososulfosäure darzustellen. Das gewöhnliche Verfahren (Einwirkung von Me^{II} -Sulfat auf Alkalinitrit und Alkalisulfid) giebt keine hierher gehörige Verbindung. Läßt man aber Kobaltsulfat in eine Lösung von Alkalinitrit und Alkalithiosulfat bei 60—70° einfließen, so tritt eine intensive Braunfärbung auf. Durch Aceton oder Alkohol läßt sich die neue Kobaltverbindung von den übrigen Salzen trennen. Versetzt man die Lösung in verdünntem Alkohol mit dem gleichen Volumen Äther, so fällt ein braunes Öl aus. Dieses giebt in 60%igem Alkohol mit verdünnter Kalilauge keinen Niederschlag und enthält Kobalt, Schwefel und Stickoxyd in solcher Menge, daß eine Täuschung ausgeschlossen ist. Läßt man Stickoxyd auf eine Lösung von Kobaltsulfat und Kaliumthiosulfat einwirken, so erhält man ebenfalls intensiv braun gefärbte Lösungen (obschon nicht so rasch wie bei Eisen), denen sich die Kobaltverbindung in ganz analoger Weise entziehen läßt. Die Reindarstellung bietet erhebliche Schwierigkeiten, doch gelang es uns bereits, kleine Mengen in anscheinend krystallisiertem Zustande zu erhalten. Mit Nickel gelang obige Reaktion nur durch Zusatz von Nitrit zu Thiosulfat und Nickelsulfat, jedoch nur andeutungsweise. Mit den letztgenannten Versuchen über Kobalt und Nickel sind wir beschäftigt.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1895.

atom
Satze

ander
stark

setzu

das
star

Mole
sung

Reg
Stoff
selb
lare

(1894
in m
daß
der
in f
1893

kula
führ
laub
gefü

Über die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionisation (elektrolytischen Dissoziation).

Von

J. TRAUBE.

V. Abhandlung.

In einer vor kurzem¹ veröffentlichten Abhandlung über das atomare und molekulare Lösungsvolumen gelangte ich zu folgendem Satze:

Verwandte (gleichwertige) Ionen üben, gleichgültig mit welchem anderen Ion dieselben in der Lösung enthalten sind, eine gleich starke Anziehung auf das Wasser aus.

Es wurde bemerkt, daß dieser Satz unter gewissen Voraussetzungen noch zu verallgemeinern sei und dann lauten würde:

Jedes Gramm-Äquivalent eines beliebigen Ions übt auf das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur eine gleich starke Anziehung aus.

Diese Sätze waren abgeleitet worden aus den Beziehungen des Molekularvolumens der homogenen Stoffe zu dem molekularen Lösungsvolumen² der gelösten Stoffe.

Wo immer bei verwandten Stoffen für das Molekularvolumen Regelmäßigkeiten in den Differenzen der auf einander bezogenen Stoffe gefunden wurden, ergab sich, daß diese Differenzen dieselben waren als die sehr gleichmäßigen Differenzen der molekularen Lösungsvolumina. Da nun ferner für zahlreiche verwandte

¹ J. TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1895) 8, 68 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1894) 27, 3177. — Auf Wunsch des Herrn Prof. KOHLRAUSCH teile ich zu einer in meiner letzten Abhandlung S. 75 enthaltenen Anmerkung berichtend mit, daß der so bemerkenswerte Richtungswechsel, welchen eine Anzahl Kurven der molekularen Lösungsvolumina in großen Verdünnungen erfahren, bereits in früheren Abhandlungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS *Gött. Nachr.* (Juni 1893) und *Wied. Ann.* (1893) 50, 118 enthalten war.

² Es wird für obige Konstante mehrfach der Ausdruck „scheinbares Molekularvolumen“ gebraucht. Da dieser Ausdruck leicht zu Mißverständnissen führen kann, insofern derselbe schon in anderem Sinne gebraucht wird, so erlaube ich mir den Vorschlag, daß man sich doch allgemein jener von mir eingeführten Bezeichnungsweise bedienen möge.

Ionen aus den kleinen und oft negativen Werten der molekularen Lösungsvolumina mit Notwendigkeit eine Kontraktion des Wassers gefolgert werden mußte, so führte jene Gleichheit der Differenzen für feste und gelöste Körper zu dem Schluß, daß verwandte Ionen eine gleich starke Anziehung auf das Wasser ausüben.

Es konnte ferner keinem Zweifel unterliegen, daß die Gesetzmäßigkeiten, welche sich für die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina ergeben hatten, in Bezug auf die Differenzen der Molekularvolumina häufig nur deshalb verdeckt wurden, weil sich hier störende Nebeneinflüsse geltend machten; so vor allem die Aggregation der Moleküle zu größeren Komplexen.¹ Dieser Aggregationsgrad der Moleküle durfte nun für verwandte Stoffe² annähernd als gleich angenommen werden; daher blieb in diesem Falle die Gleichheit der Volumendifferenzen für den festen und gelösten Zustand gewahrt. Für nicht verwandte Ionen war aber sicherlich die Größe der komplexen Moleküle meist eine sehr verschiedene, und es konnte daher aus diesen und anderen Gründen nicht auffallen, daß hier Regelmäßigkeiten nur in den Differenzen für den gelösten Zustand vorhanden waren. Unter Berücksichtigung jener störenden Momente schien es aber, daß eine Verallgemeinerung des erwähnten speziellen Satzes erlaubt sei, d. h. für jedes Gramm-Äquivalent eines beliebigen Ions eine gleich starke Anziehung auf das Lösungsmittel angenommen werden dürfe.

Dieser verallgemeinerte Satz läßt sich in der That aus meinen bisherigen Versuchsergebnissen noch in ganz anderer Weise ableiten, ja es läßt sich, wenn wir mit DRUDE und NERNST³ gewisse Voraussetzungen machen, sogar die Größe der Kontraktion pro Gramm-Molekül des gelösten Stoffes berechnen.

Nach meinen früheren Mitteilungen ist das atomare Lösungsvolumen von Natrium und Wasserstoff gleich groß. Die molekularen Lösungsvolumina der starken Mineralsäuren und Natriumsalze wurden so angenähert gleich groß gefunden, daß die minimalen Abweichungen nur auf kleine Verschiedenheiten des Ionisationsgrades sowie Fehler des Experiments zurückgeführt werden durften.

In meiner ersten Mitteilung⁴ über das molekulare Lösungsvolumen findet sich nun eine Tabelle, welche u. a. auch für

¹ Vergl. I. c.

² Vergl. S. 340 der folgenden Arbeit.

³ Vergl. weiter unten S. 326.

⁴ J. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2528.

schwache Säuren und deren Natriumsalze die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina enthält.

Diese Tabelle soll auf Grund neuerer Daten¹ vervollständigt und korrigiert hier zum Abdruck gelangen. — Die Konzentrationen, welche auf einander bezogen wurden, sind so gewählt, daß die Ionisation der Säure höchstens 5 % betrug, während das Natriumsalz zu mindestens 90 % und meist darüber als ionisiert angesehen werden konnte. Arsensäure und Phosphorsäure wurden mit den einbasischen Salzen verglichen.

	H—Na		2(H—Na)
Metaborsäure	12.7	Malonsäure	2. 12.8
Phosphorsäure	12.4	Bernsteinsäure	2. 12.4
Arsensäure	13.5	Maleinsäure	2. 11.0
Chloressigsäure	11.6	Äpfelsäure	2. 13.6
Ameisensäure	10.3	Weinsäure	2. 10.1
Essigsäure	12.1	Citrakonsäure	2. 12.5
Propionsäure	12.7	Mesakonsäure	2. 10.6
Buttersäure	13.8	Itakonsäure	2. 12.2
Milchsäure	13.1		

Die Differenz H—Na, bei gleichem Ionisationsgrade von Säure und Salz ist gleich 0, dagegen beim Vergleich nahezu völlig ionisierten Salzes mit nicht ionisierter Säure im Mittel = 12.2.

Ich war bisher geneigt, die Abnahme des molekularen Lösungsvolumens, welche mit wachsender Ionisation einer Lösung stets eintritt, auf den Umstand zurückzuführen, daß die Summe der Ionen ein kleineres Volumen einnimmt als das nichtionisierte Molekül.

Es ist das Verdienst von DRUDE und NERNST, zuerst die entgegengesetzte Annahme gemacht zu haben. Sie folgern aus der Additivität des Molekularvolumens, daß die Summe der Ionen wahrscheinlich gleich sei dem Volumen der nichtionisierten Moleküle.

Jenes Argument scheint allerdings nicht stichhaltig. Immerhin läßt sich zeigen,² daß bei der Spaltung komplexer in einfache

¹ Die Werte sind entnommen den Arbeiten von REYHER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 744. LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 557. LAUENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 420. TRAUBE, *Ann. Chem. Pharm.* (1891) 265, 27 und *Diese Zeitschr.* (1892) 3, 11, (1894) 8, 12. KOHLRAUSCH und HALLWACHS, *Gött. Nachr.* (1893) 350. KANNONIKOF, *Journ. pr. Chem.* (Neue Folge, 1885) 31, 321.

² Vergl. weiter unten S. 334.

Moleküle stets eine Volumvergrößerung eintritt; dementsprechend würde eine Volumverkleinerung bei dem einigermaßen vergleichbaren Vorgang der Ionisation nicht wahrscheinlich sein. Auch wäre nicht recht einzusehen, weshalb die Volumverkleinerung für die verschiedenartigsten Säureionen gleich groß sein sollte.

Trotz allem ist jene Annahme von DRUDE und NERNST noch recht hypothetisch; es scheint jedoch, daß die Folgerungen derselben Recht geben.

Aus der Annahme, daß jene Volumkontraktion bei dem Vorgang der Ionisation nicht auf Kosten einer Volumänderung der ionisierten Moleküle zurückzuführen ist, ergibt sich ohne weiteres die Annahme einer gleich großen Kontraktion des Wassers pro Gramm-Äquivalent gelösten Stoffes.

Diese Kontraktion beträgt für jedes Gramm-Äquivalent eines einwertigen Ions im Mittel = 12.2 ccm.

Wenn ein Äquivalent einer starken Base mit einem Äquivalent einer starken Säure in wässriger Lösung neutralisiert werden, so besteht nach den neueren Anschauungen der wesentlichste Vorgang in der Bildung eines nichtionisierten aus einem ionisierten Wassermolekül. Der Vorgang müßte hiernach bei vollständiger Ionisation mit einer Ausdehnung von 2×12.2 ccm pro Gramm-Äquivalent gebildeten Salzes verbunden sein.

In Wahrheit beträgt nach den neuesten Messungen TAMMAN's¹ die Ausdehnung für verdünnteste Lösungen pro Gramm-Äquivalent = 23 ccm, eine Zahl, welche der berechneten sehr nahe kommt.²

DRUDE und NERNST³ folgern in einer uns erst vor kurzem bekannt gewordenen Arbeit: Über Elektrostriktion durch freie Ionen, aus theoretischen Betrachtungen, daß die elektrischen Ladungen der in Wasser gelösten Ionen eines Elektrolyten die Ursache der erheblichen Volumänderungen seien, welche das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt. Sie machen hierbei die Annahme, daß bei Nichtelektrolyten das Volumen der gelösten Substanz ungefähr so groß sei, wie dasjenige im freien (flüssigen oder festen) Zustande.

¹ G. TAMMAN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 16, 96.

² Es sei bemerkt, daß die 138 K (bei vollständiger Dissoziation = 165 K), welche bei der Neutralisation einer starken Säure und Basis frei werden, nicht, wie ARRHENIUS u. a. annehmen, die Dissoziationswärme des Wassers bezeichnen. Es entspricht vielmehr $165 \text{ K} = \text{H}, \text{OH} - \text{H}, \text{aq} - \text{OH}, \text{aq}$.

³ DRUDE und NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 15, 79.

Auf diese Annahme hin wird eine Theorie der Elektrostriktion entwickelt.

Diese Theorie kann unmöglich den Thatsachen entsprechen, denn, wie ich weiter unten¹ zu zeigen gedenke, besteht zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten in Bezug auf die Kontraktion gar kein Unterschied. Auch wurden von mir in anderen Lösungsmitteln als Wasser oft sehr erhebliche Kontraktionen festgestellt, obwohl man die Zahl der gelösten Ionen in jenen Fällen als nicht sehr groß ansieht. Die hypothetische elektrische Ladung der gelösten Ionen ist daher sicherlich nicht die Ursache der Kontraktionserscheinungen. Von besonderem Interesse sind dagegen die weiteren Ausführungen der Verfasser.

Unter der bereits erwähnten Annahme, dass das Volumen der gelösten Moleküle bei dem Vorgang der Ionisation ungeändert bleibt, wird aus einigen Werten von KOHLRAUSCH und HALLWACHS, sowie von mir der Satz gefolgert, „dass für die Elektrostriktion pro Gramm-Molekül eines binären, aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten sich in einer Anzahl Fälle (etwa bis auf die Beobachtungsfehler) gleiche Zahlen (8—11 ccm) ergeben haben.“ Wird für Elektrostriktion das Wort Kontraktion gesetzt, so ist dieser Satz im wesentlichen identisch mit dem von mir aufgestellten Satze.

Allerdings stützt sich bei DRUDE und NERNST die Begründung jenes Satzes nur auf die folgenden fünf Zahlen:

Essigsäure 9.5 ccm.

Phosphorsäure 11.3 ccm bzw. 12.4 ccm.

Monochloressigsäure 10.6 ccm.

Weinsäure 8.1 ccm.

Davon dürften nur die ersten beiden Zahlen nach einwandfreier Methode erlangt sein. Es wird hier zu dem Wert des ionisierten Natriumacetats bzw. -monophosphats der Wert HCl—NaCl addiert, eine Methode, die sich nach S. 324 noch etwas einfacher gestaltet.

Die letzten drei Werte wurden dagegen erhalten, indem die Differenz der molekularen Lösungsvolumina für ein bestimmtes Konzentrationsintervall dividiert wurde durch die Differenz der aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationsgrade.

Ich betrachte die annähernde Übereinstimmung der obigen drei Werte als eine rein zufällige; in einer weit größeren Anzahl von Fällen werden durchaus andere Werte erhalten. Es kann dies

¹ Vergl. S. 331 ff.

auch gar nicht anders sein, da die scheinbare Abnahme des molekularen Lösungsvolumens mit abnehmender Konzentration aufser von der Ionisation auch von der Spaltung der komplexen Moleküle¹ abhängt. Es soll nun versucht werden, die Bedeutung jenes von zwei Seiten übereinstimmend gefolgerten Satzes klarzulegen.

Gegen die Theorien des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissoziation ist mit Recht wiederholt der Vorwurf erhoben worden, dafs bei dem Bestreben, die völlige Analogie des Zustandes in den Gasen und verdünnten Lösungen nachzuweisen, den Lösungsmitteln eine zu passive Rolle angewiesen wurde. Auch auf die Frage, welche Kräfte thätig seien, um die Ionen eines Elektrolyten im Sinne der Dissoziationstheorie von einander zu trennen oder den Ionenverband zu lockern, wurde nie eine genügende Antwort erteilt.

Allerdings halten ARRHENIUS² und NERNST³ die Annahme einer Anziehung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit der Theorie des osmotischen Druckes sehr wohl für vereinbar, CIAMICIAN⁴ wie auch in ähnlicher Weise WERNER⁵ suchen die Ursache der elektrolytischen Dissoziation in der Wasseranziehung der freien Ionen, aber im grofsen und ganzen wird doch so sehr die Rolle des Lösungsmittels vernachlässigt, dafs gewifs VAN DER WAALS⁶ ein Recht hat zu behaupten, „dafs man nicht richtig handle, wenn ein Stoff in einem andern gelöst sei, dem Lösungsmittel jede Wirkung auf den aufgelösten Stoff abzusprechen, was in letzter Zeit doch vielfach geschehen sei.“ Die Beobachtungen stimmen nach VAN DER WAALS nicht mit der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation überein, „es sei denn, dafs man zu gleicher Zeit annimmt, dafs das Lösungsmittel eine starke Wirkung auf den gelösten Stoff ausübt und umgekehrt“. Die Wirkung des Wassers auf die Ionen ist nach ihm eine stärkere als auf die Salzmoleküle.

H. A. LORENTZ⁷ leitet in einer Abhandlung: Zur Molekulartheorie verdünnter Lösungen, die Gesetze des osmotischen Druckes

¹ Vergl. S. 334 ff.

² ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 500.

³ NERNST, *Theoret. Chem.* (1893) 226.

⁴ CIAMICIAN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 6, 403.

⁵ WERNER, *Diese Zeitschr.* 3, 267. *R. s. Ber. deutsch. chem. Ges.* (1893) 26, 353.

⁶ VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 8, 188 u. 215.

⁷ H. A. LORENTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 7, 36.

ab, indem er die beiden Voraussetzungen macht, daß: 1. ein Molekül eines gelösten Stoffes im Mittel eine ebenso große kinetische Energie besitzt, wie ein Gasmolekül bei der gleichen Temperatur; 2. der gelöste Stoff seitens des Lösungsmittels eine Anziehung erfährt, die gleich und entgegengesetzt der äußeren Kraft ist, welche auf die verdrängte Menge der Flüssigkeit wirken würde.

HOFMEISTER¹ hat in einer Arbeit über die wasserentziehende Wirkung der Salze das Fällungsvermögen der Salze für gewisse Kolloide aus ihren wässerigen Lösungen untersucht. Für Lösungen von Eisenoxyd etc. ergab sich, daß annähernd gleiche Gramm-Molekulargewichte der verschiedensten binären Salze vorhanden sein müssen, damit Fällung erfolgt. Der Grund dieser Erscheinungen wird wohl mit Recht in der Fähigkeit der Salze gesucht, infolge ihrer Anziehung zum Wasser, der Lösung des Kolloids Wasser zu entziehen. Eine gleiche Anzahl verschiedener Ionen würde demnach eine gleiche Anziehung auf das Wasser ausüben.

Endlich hat G. C. SCHMIDT² im Anschluß an die Arbeiten von GORE die Größe der Adsorption festgestellt, welche stattfindet, wenn gleiche äquivalente Mengen enthaltende Salzlösungen mit einer bestimmten Menge feinen Sandes in Berührung gebracht wurden. Es ergab sich, daß die Adsorption der Salze an der Oberfläche des Sandes für gleiche Äquivalente gleich groß war; ein Ergebnis, welches wohl auch am besten in einer gleich starken Anziehung des Wassers auf die Ionen seine Deutung findet.^{3 4}

¹ HOFMEISTER. *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol.* (1888) 25.

R. s. *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 860.

² SCHMIDT, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 15, 56.

³ POISSON hat eine von VOLKMANN und ROTHER an Salzlösungen geprüfte Gleichung aufgestellt, welche lautet: $\gamma = u_1^2 \gamma_1 + 2u_1 u_2 \gamma_{12} + u_2^2 \gamma_2$. Hier bezeichnet γ die Oberflächenspannung der Lösung, γ_1 und γ_2 diejenige von Salz und Wasser, u_1 und u_2 bezeichnen das Volumen vorhandenen Wassers und Salzes, und γ_{12} ist das Maß der Anziehung zwischen Salz und Wasser. Für diese Größe γ_{12} berechnet nun VOLKMANN für die verschiedensten Salze gleiche Werte. Diese Werte sind sogar nicht sehr verschieden von den von uns berechneten Werten, nämlich im Mittel = 10. Trotzdem handelt es sich hier um keine Übereinstimmung, denn γ_{12} bezeichnet nicht die Anziehung pro Gramm-Molekül gelösten Salzes. Vergl. OSTWALD, *Lehrb. d. allg. Chem.* (1891) 1, 536.

⁴ Hingewiesen sei auch hier auf die sogenannte Brownsche Bewegung, welche, wie kürzlich von MEADE BACHE, *Proc. Amer. Philos.* (1894) 33, 163, nachgewiesen wurde, nur im Wasser eintritt, und daher eine spezifische Wirkung dieses Lösungsmittels darstellt. Da, wie ich feststellen konnte, größere Kontraktionen im allgemeinen nur im Wasser eintreten, so möchte ich annehmen,

Erinnern wir uns nunmehr an den für die Aufstellung der VAN'T HOFFSchen Theorie der Lösungen so fundamentalen Versuch, bei welchem Zuckerlösung und Wasser durch eine halbdurchlässige Membran getrennt sind, so muß zugegeben werden, daß die unbefangene Beobachtung des Phänomens uns keineswegs zur Annahme eines von Zucker ausgeübten Druckes geführt haben würde.

Wenn die Beobachtung lehrt, daß Wasser so lange in die Zuckerlösung fließt, bis sich in dem Behälter ein bestimmter Druck einstellt, so würde die frei von theoretischer Annahme erfolgende Übersetzung dieses Versuches lauten: die Zuckerlösung bzw. der Zucker übt eine bestimmte Anziehung auf das Wasser aus;¹ infolgedessen fließt so lange Wasser zur Zuckerlösung, bis das Gleichgewicht sich einstellt. Die Größe der Anziehung wird durch die osmotische Druckhöhe gemessen.

Es ist wohl anzunehmen, daß, wenn VAN'T HOFF jener Erscheinung eine andere Deutung gab,² er hierzu wesentlich veranlaßt wurde durch den Wunsch, in die Theorie der Lösungen eine Druckgröße einzuführen, welche das Analogon bildete zu dem Spannkraftsdruck der Gase. Der unbefangene Beobachter mußte, wie mir scheint, zu derjenigen Auffassung gelangen, welche S. Z. LOTHAR MEYER³ über das Wesen des osmotischen Druckes ausgesprochen hat.

Wir haben nun den Satz aufgestellt: Jedes gleichwertige Ion übt auf das Lösungsmittel eine gleich starke Anziehung aus. Es scheint mir, daß in diesem Satze die Gesetze des osmotischen Drucks bereits im Keime enthalten sind.

Wenn die verschiedenen Ionen auf das Lösungswasser die gleiche Anziehung ausüben, so muß auch ihr osmotischer Druck der gleiche sein. Es müssen⁴ Gesetze gelten, welche denen von BOYLE, GAY-LUSSAC und AVOGADRO analog sind. Wenn ein Elektrolyt in Wasser

daß auch allein das Wasser eine stärkere Anziehung auf freie suspendierte feste Teilchen, wie Karmin, Kochenille etc., ausübt. Es bildet sich um jedes feste Partikelchen als Centrum infolge der Anziehung eine Wasserkugel, und aus der gegenseitigen Verschiebung dieser Wasserkugeln gegen einander resultiert die bekannte Zickzackbewegung der festen Substanz. Die Anziehung ist auch die Ursache, daß suspendierte Teilchen sich so lange schwebend erhalten.

¹ Entsprechend kann man annehmen: das Wasser übt einen bestimmten Druck auf die Zuckerlösung aus.

² VAN'T HOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 174.

³ LOTHAR MEYER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 23.

⁴ Vergl. die Anschauungen von LORENTZ, Seite 328.

gelöst wird, so wird dieselbe Anziehung, welche die Erscheinungen des osmotischen Druckes veranlaßt, hier eine Lockerung des Ionenverbandes herbeiführen.

Ich habe immer den Standpunkt¹ eingenommen, daß die Annahme einer vollständigen Trennung der Ionen im Sinne der Dissoziationstheorie keineswegs notwendig sei, und mit gewissen That- sachen im Widerspruch stehe. Hier möchte ich einmal die Frage aufwerfen, ob nicht die Annahme ausreicht, daß bei der Auflösung eines NaCl-Moleküls nur ein (wenn auch sehr großer) Teil der Energiemenge, welche das Cl und Na-Atom mit einander verbindet, durch die Wasseranziehung überwunden wird. Da die in Gestalt dieser Wasseranziehung vorhandene Energiemenge für alle gleichwertigen Ionen gleich groß ist, so erklären sich auch vom Standpunkte dieser Ionisationshypothese, wie mir scheint, die osmotischen Erscheinungen, die additiven Erscheinungen der Lösungen, die thermischen Erscheinungen, insbesondere Dissoziationswärmen etc.

Wenn nun aber obige Anschauungen über das Wesen des osmotischen Druckes richtig sein sollen, so muß der zunächst für die Ionen aufgestellte Satz noch einer Verallgemeinerung fähig sein.

Auch jedes Molekül eines nichtionisierten Stoffes muß alsdann eine gleiche, einer Kontraktion von 12.2 ccm entsprechende Anziehung auf das Wasser ausüben.

Prüfen wir diesen den Anschauungen von DRUDE und NERNST direkt widersprechenden Satz auf seine Richtigkeit.

Ein großes mir zu Gebote stehendes Beobachtungsmaterial, dessen Veröffentlichung in nächster Zeit bevorsteht, zeigt, daß auch für die aus wässerigen Lösungen organischer Stoffe berechneten molekularen Lösungsvolumina sich sehr gleichmäßige Differenzen berechnen. Auch hier findet man für die verdünnten Lösungen Gesetzmäßigkeiten, da, wo für die homogenen festen und flüssigen Stoffe nur Regelmäßigkeiten vorhanden sind.

Wo aber für die Molekularvolumina der festen und homogenen flüssigen Stoffe regelmäßige Differenzen auftreten, sind diese Differenzen gleich denen für den gelösten Stoff. Dies ist für alle diejenigen Substanzen der Fall, bei denen angenommen werden darf,² daß das Molekulargewicht der homogenen Substanz nicht eine kom-

¹ J. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2989.

² Vergl. weiter unten S. 333.

plexe Gröfse ist. Nur wenn dieses der Fall ist, verschwindet die Regelmäßigkeit in den Differenzen für die Molekularvolumina.

In allen bisher untersuchten Fällen wurde nun bei der Auflösung eines organischen Stoffes in Wasser eine Kontraktion festgestellt. Nehmen wir auch hier an, daß das Molekularvolumen eines Stoffes sich im Zustande der Lösung nicht ändert,¹ so würde die Kontraktion auf Kosten des Wassers zu setzen sein, und wir würden zu einem Satze gelangen, nach welchem die Mehrzahl der organischen Stoffe auf das Wasser eine gleiche Anziehung ausübt.

Da nun für die eine scheinbare Ausnahme bildenden Stoffe eine Komplexität der flüssigen und festen Moleküle nachgewiesen wurde, so würde, bei Berücksichtigung dieses störenden Umstandes, auch hier jener Satz auf alle Moleküle ausgedehnt werden können.

Die Tabelle auf S. 325 lehrt ferner, daß für die verschiedensten organischen Säureionen die Kontraktion pro Gramm-Äquivalent gleich groß (ca. 12.2 ccm) ist. Hieraus läßt sich schon mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß das, was für die verschiedenartigsten organischen Ionen gilt, auch für die verschiedenartigsten organischen nichtionisierten Moleküle gelten werde, denn daß die Addition des einen Wasserstoffatoms in dem Verhalten der Ionen eine Änderung herbeiführen sollte, ist sehr wenig wahrscheinlich.

Ich habe nun für eine größere Anzahl organischer Stoffe in verdünnter wässriger Lösung das molekulare Lösungsvolumen berechnet.

In folgender Tabelle findet sich unter m das Molekulargewicht der Substanz. V_m bezeichnet das aus Werten von PERKIN² sowie Angaben von BEILSTEIN, LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen und LANDOLT-GRAHAM-OTTOS Lehrbuch von HORSTMANN berechnete Molekularvolumen; v_m das molekulare Lösungsvolumen für die verdünnte wässrige Lösung vom Prozentgehalt p . V_m und v_m beziehen sich fast immer auf 15°. v_m ändert sich für verdünnte Lösungen mit dem Prozentgehalt meist gar nicht oder sehr wenig. In einigen Fällen (beispielsweise Alkoholen) findet eine kleine Zunahme statt, hier wurde p so gewählt, daß v_m ein Minimum wurde.

Die Differenz $V_m - v_m$ bezeichnet die Kontraktion des Wassers

¹ Vergl. S. 325.

² PERKIN, *Journ. pr. Chem.* N. F. (1885) 31, 481.

pro Gramm-Molekül gelösten Stoffes unter der Voraussetzung, daß sein Molekularvolumen bei dem Lösungsvorgange ungeändert bleibt. Über α vergl. weiter unten.

	m	V_m	v_m	p	$V_m - v_m$	α	α kor. bei 20°
Äthylenhydrat	62.04	55.6	54.2	1.5	1.4	2.9	—
Methylalkohol	32.03	40.2	37.2	30	3.0	3.4	2.32
Ameisensäure	46.01	37.5	34.5	1	3.0	3.6	—
Allylalkohol	58.04	67.7	63.2	5.8	4.5	1.9	—
Äthylalkohol	46.04	57.9	52.7	20	5.2	2.7	1.65
Propylalkohol	60.06	74.2	68.9	10	5.3	2.3	—
Essigsäure	60.03	56.8	51.0	1	5.8	3.6	2.13
Isopropylalkohol	60.06	75.9	69.7	6	6.2	2.9	—
Pyridin	79.07	82.8	76.6	10	6.2	0.9	—
Isoamylalkohol	88.08	108.1	101.4	2.2	6.7	2.0	—
Propionsäure	74.04	74.2	67.4	10	6.8	1.8	—
Isobutylalkohol	74.07	91.8	84.7	7.4	7.1	1.9	—
Buttersäure	88.06	91.1	83.7	10	7.4	1.6	—
Aceton	58.04	72.9	65.4	5.8	7.5	1.3	—
Methylacetat	74.04	78.8	71.2	1	7.6	1.0	—
Äthylsulphydrat	62.1	74.5	66.8	0.2	7.7	1.0	—
Crotonsäure	86.04	85.0	77.2	4	7.8	—	—
Propylformiat	88.06	96.8	88.6	2.2	8.2	1.0	—
Methylpropionat	88.06	95.7	87.1	4.4	8.6	1.0	—
Isobuttersäure	88.06	92.2	83.6	10	8.6	1.4	—
Dimethyläthylkarbinol	88.06	108.1	199.4	4.4	8.7	—	—
Isovaleriansäure	102.07	109.3	00.0	5	9.3	1.4	—
Äthylacetat	88.06	97.1	187.7	4.4	9.4	1.0	—
Propylacetat	102.07	114.3	04.9	1.3	9.4	1.0	—
Acetessigsäures Äthyl	130.07	126.8	117.4	1	9.4	1.0	—
Äthylpropionat	102.07	113.9	104.2	1.3	9.7	0.9	—
Paraldehyd	132.08	132.3	122.2	6.6	10.1	0.9	—
Allylacetat	100.06	108.6	97.8	1.3	10.8	—	—
Nikotin	162.1	160.3	149.9	9	10.4	—	—
Propylamin	59.10	82.2	70.9	1.5	11.3	—	—
Methylpropylketon	86.07	106.2	94.3	1	11.9	1.1	—

Die Werte $V_m - v_m$, welche unter der erwähnten Annahme die Kontraktion des Wassers pro Gramm-Molekül gelösten Stoffes bezeichnen, sind, wie man erkennt, sehr verschieden groß, aber man sieht, daß dieselben in der That nach der Zahl 12 hin konvergieren.

Es ist nun aus verschiedenen, namentlich von GUYE aufgestellten Gleichungen kritischer Größen, aus Messungen der Verdampfungswärmen und vor allem aus den von RAMSAY und SHIELDS¹

¹ RAMSAY und SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 433. RAMSAY und ASTON, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **15**, 89 und 98. RAMSAY, *Zeitschr. phys.*

untersuchten Beziehungen der Oberflächenenergie zur Temperatur übereinstimmend gefolgert worden, daß ein Teil der homogenen Flüssigkeiten zu den nicht assoziierenden gehört, d. h. eine molekulare Gröfse hat, die derjenigen im Gaszustande entspricht, ein anderer Teil dagegen als „assoziierend“ bezeichnet werden muß, da das flüssige Molekül mehr oder weniger größer ist als das gasförmige.

Der Assoziationsfaktor würde diejenige Zahl sein, welche angiebt, um wie viel das Molekulargewicht im flüssigen Zustande größer ist als für den gasförmigen Zustand.

Die Gröfse dieser nach den verschiedenen Methoden berechneten Assoziationsfaktoren ist zwar noch recht verschieden, aber von Bedeutung ist es, daß die Gruppierung der einzelnen Stoffe in den beiden Klassen, trotz der Verschiedenheit der Methoden, eine sehr übereinstimmende ist.

Unter x finden sich nun die von RAMSAY und SHIELDS berechneten Assoziationsfaktoren. Diese Faktoren bedürfen sicherlich vielfach der Korrektur; so berechnen die Verf. neuerdings die unter x korr. berechneten Werte.

Bedenken wir auch, daß die Temperaturen, für welche x bestimmt wurde, vielfach andere sind, als die, für welche V_m und v_m berechnet wurden, so ist unverkennbar, daß im grofsen und ganzen die Werte $V_m - v_m$ und x einander parallel gehen.

Bei den nicht assoziierenden Flüssigkeiten ist die Kontraktion meist größer als 8 und kleiner als 12, bei den assoziierenden Flüssigkeiten dagegen sind die Werte oft ganz erheblich kleiner.

Die Assoziation der Moleküle bewirkt daher eine Volumverkleinerung,¹ ebenso wie die Verbindung der Ionen mit dem Wasser. In hohem Grade wird demgemäß die Annahme wahrscheinlich, daß bei Berücksichtigung der Assoziation jedes Gramm-Molekül eines nicht ionisierten Stoffes eine Kontraktion des Wassers von ca. 12.2 ccm hervorbringt.

Einwertige Ionen, sowie nicht ionisierte Moleküle nichtleitender Stoffe scheinen demnach das Wasser um gleich viel zu kontrahieren. Anders scheint dies dagegen bei den mehrwertigen Ionen zu sein.

Chem. (1894) **15**, 106. VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 714. RAMSAY und ASTON, *Journ. chem. Soc.* (1894), 173. Ref. *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **14**, 572.

¹ Für die Doppelsalzbildung gilt auffallenderweise das umgekehrte. Vergl. J. TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1895) **8**, 74.

Schon in einer früheren Abhandlung¹ wies ich darauf hin, daß die Abnahme der molekularen Lösungsvolumen mit wachsender Verdünnung für gleiche Konzentrationsintervalle pro Gramm-Äquivalent eines ternären Salzes erheblich größer sei als für ein binäres Salz.

Wenn schon diese Thatsache eine größere Kontraktion für ein zwei- und mehrwertiges Ion wahrscheinlich macht, so scheint auch das Verhalten der mehrbasischen Säuren in der Tabelle S. 325 darauf hinzudeuten, daß hier die Kontraktion pro Gramm-Äquivalent eines mehrwertigen Ions = 12.2 beträgt.

Wenn k die Anzahl Ionenäquivalente sind, in welche ein Molekül zufällt, und γ der aus dem Leitvermögen abgeleitete Dissoziationsgrad, so würde hiernach die Kontraktion pro Gramm-Molekül eines beliebigen ionisierten oder nicht ionisierten Stoffes durch die Formel $c = 12.2[1 + (k-1)\gamma]$ gegeben sein.

Ebenso wird sich das von dem Einflusse der Assoziation befreite Molekularvolumen eines beliebigen Stoffes berechnen müssen, wenn man dem molekularen Lösungsvolumen für verdünnte Lösungen obigen Wert c hinzuaddiert.

Nun noch einige Worte über den Zusammenhang, welcher anscheinend zwischen Kontraktions- und elektrischen Erscheinungen besteht.

Für die Volumerscheinungen gilt der Satz:

Gleiche Äquivalente verschiedener Ionen bringen bei der Lösung in Wasser die gleiche Volumverminderung ($= 12.2 \text{ ccm}$)² hervor.

Das FARADAYSche Gesetz lautet:

Gleiche Äquivalente verschiedener Ionen erfordern zu ihrer Abscheidung aus der Lösung die Aufwendung gleicher Elektrizitätsmengen (96540 Coulombs).

Die Anhänger der elektrolytischen Dissoziationstheorie nehmen an, daß die Ionen im Wasser elektrisch geladen seien. DRUDE und NERNST betrachten die elektrische Ladung der Ionen als die Ursache der Volumkontraktion. Mir scheint die Analogie der obigen beiden Gesetze darauf hinzudeuten, daß die Ionen in Lösung überhaupt nicht elektrisch geladen sind, daß dieselben erst elektrisch

¹ J. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2530.

² Der Zahl 12.2 ccm entspricht ein Druck von ca. 250 Atmosphären und eine Wärmemenge von $\frac{1}{2} \cdot 165 \text{ K}$.

geladen werden im Moment ihrer Abscheidung, und daß die elektrische Ladung der Ionen demnach nicht die Ursache, sondern die Folge der Volumkontraktion sein werde. Raumenergie würde sich in elektrische verwandeln, und das Gesetz von FARADAY wäre die Folge des hier aufgestellten Satzes.

Allerdings handelt es sich hier zunächst nur um eine Analogie und noch nicht um den Nachweis eines quantitativen Zusammenhanges beider Gesetze, welcher vorläufig noch mit Schwierigkeiten verbunden war.

Charakteristisch für die nahen Beziehungen, welche anscheinend zwischen elektrischen und Volumerscheinungen bestehen, ist die Stellung, welche das Wasser inmitten der verschiedenen Lösungsmittel einnimmt.

Während nämlich die Kontraktion pro Gramm-Molekül für Wasser = ca. 12,2 ccm betrug, werden zwar für Lösungen von Nichtleitern in organischen Lösungsmitteln, insbesondere Flüssigkeitsgemischen, auch Volumänderungen beobachtet, aber diese Volumänderungen sind im Vergleich zum Wasser meist höchst unbedeutend. Alles scheint dafür zu sprechen, daß hier die kleinen Volumänderungen ausschließlich durch Assoziationen und Dissoziationen komplexer Moleküle bedingt werden.

Erinnert man sich nun daran, daß selbst wässrige Lösungen von Nichtleitern die Elektrizität unendlich viel besser leiten als die meisten Gemische organischer Flüssigkeiten, für welche vielfach nur eine metallische Leitung angenommen wird, so fällt auch hier die Analogie elektrischer und räumlicher Erscheinungen auf.¹

Zunächst sehr auffallend verhielten sich Lösungen von Elektrolyten in Äthylalkohol, und insbesondere Methylalkohol. Hier finden, wie aus demnächst zu veröffentlichenden Zahlen folgt, allgemein Kontraktionen statt, welche weit erheblicher sind als für Wasser.

Aber von SCHALL² wurde für Lösungen von Salzsäure in Methylalkohol, und von mir für Jodnatrium in Methylalkohol nachgewiesen, daß diesen Lösungen auch ein unerwartet großes, sich mit der Konzentration stark änderndes Leitvermögen zukommt.

¹ So wurde beispielsweise in Alkoholwassergemischen für dieselbe mittlere Konzentration ein Minimum von mol. Lösungsvolumen und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt.

² SCHALL, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 14, 701.

Also auch hier scheint ein Zusammenhang beider Arten von Erscheinungen zu bestehen.

Hinweisen möchte ich endlich auf eine u. a. von TAMMAN¹ aufgestellte Beziehung zwischen Binnendruck, Kontraktion und Kompressionskoeffizienten.

Nimmt man an, daß bei der Neutralisation äquivalenter wässriger Lösungen von Säure und Basis die Änderung des Binnendruckes gleich ist der Volumänderung, dividiert durch den Kompressionskoeffizienten der Salzlösung, so berechnen sich aus den von TAMMAN abgeleiteten Werten für Binnendruck sowie Kompressionskoeffizienten als Werte der Volumdilataion pro 0.5 Mol. NaCl, KCl, NaBr und KBr, die Werte $\Delta v = 11.3, 11.0, 9.6$ und 11.7 ccm. Gefunden wurden $9.8, 10.0, 10.0$ und 10.2 ccm.

TAMMAN glaubt an eine nur zufällige Übereinstimmung, indem er annimmt, daß die Volumänderung der Änderung der Binnendrucke plus der Volumänderung entspricht, welche bei der Bildung eines Gramm-Moleküls Wasser aus seinen Ionen H und OH resultiert.

Diese letztere Volumänderung ist aber nach unserer Annahme $= 0$, womit die in Anbetracht der nicht völligen Dissoziation vorzügliche Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung in gutem Einklang steht.²

¹ TAMMAN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 691. Vergl. auch RUPPIN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894), **14**, 484.

² Vergl. übrigens die soeben *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **16**, 139 erschienene Abhandlung von TAMMAN. Verf. kommt hier zu interessanten Schlüssen, die sich mit denen von mir in Einklang bringen lassen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin, den 18. Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1895.

Molekulargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe.

Von

J. TRAUBE.

VI. Abhandlung.

A. Molekulargewichtsbestimmung homogener fester und flüssiger Stoffe.

Über die Molekulargewichte der homogenen Flüssigkeiten war bis vor kurzem noch sehr wenig bekannt. Erst GUYE und namentlich RAMSAY und SHIELDS¹ verdanken wir einige Methoden, welche für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten eine Bestimmung des Assoziationfaktors² ermöglichten. Diese Methoden sind sämtlich ein wenig umständlich, und eine einfachere Methode würde daher einiges Interesse beanspruchen. Eine solche überaus einfache Methode liegt nun vor in der Methode der spezifischen Gewichtsbestimmungen. Dieselbe hat, abgesehen von ihrer grossen Einfachheit, den Vorzug, zum ersten Male eine, wenn auch nur rohe Bestimmung der Molekulargewichte fester Stoffe zu gestatten. Das Prinzip derselben wird ohne weiteres verständlich, wenn man die Ausführungen S. 331 ff. der vorhergehenden Arbeit liest.

Ein Gramm-Molekül einer nicht assoziierten Flüssigkeit bewirkt eine Kontraktion des Wassers von 12.2 ccm.

In Anbetracht dieser Abhängigkeit der Kontraktion vom Molekulargewicht ist die Annahme höchst wahrscheinlich, daß die Abnahme der Kontraktion, welche bei assoziierenden Stoffen festgestellt wurde, proportional der Zunahme der Assoziation erfolge, daß also beispielsweise eine Verdoppelung des Molekulargewichts die Kontraktion um die Hälfte verringere.

¹ RAMSAY, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 15, 106.

² Vergl. S. 334 voriger Arbeit.

Unter dieser Annahme wird der Assoziationsfaktor $x = \frac{12.2}{V_m - v_m}$.

Für Essigsäure erhalten wir so den Wert $\frac{12.2}{5.8} = 2.1$. Der gleiche

Wert wurde von VAN DER WAALS und RAMSAY nach der kapillarmetrischen Methode berechnet. Weniger gut stimmen allerdings die Rechnungen für Methyl- und Äthylalkohol, wenn man die Werte von RAMSAY x korr.¹ berücksichtigt.

Nach dieser Methode wurden von mir für eine größere Anzahl von Stoffen die Assoziationsfaktoren berechnet.

Das Material, welches der Rechnung zu Grunde gelegt wurde, findet sich teilweise in meinen bisher über das molekulare Lösungsvolumen veröffentlichten Arbeiten, teils muß ich auf demnächst erfolgende Publikationen verweisen. Einige der Werte sind nur zur Vervollständigung eingefügt, und werden voraussichtlich noch kleine Korrekturen erfahren. Die Temperatur, für welche die Werte bestimmt wurden, ist die Zimmertemperatur. Bei den Elektrolyten wurde für die verdünnteste Lösung, aus welcher der Wert v_m berechnet wurde, vollständige Dissoziation angenommen, eine Annahme, die meist nur annähernd zutrifft. Betreff der hiernach erforderlichen kleinen Korrekturen vergl. S. 335 voriger Arbeit.

	x		x
Methylalkohol	4.0	Ameisensäure	4.0
Äthylalkohol	2.3	Essigsäure	2.1
Propylalkohol	2.3	Propionsäure	1.8
Isopropylalkohol	2.0	Buttersäure	1.6
Isobutylalkohol	1.7	Isobuttersäure	1.4
Isoamylalkohol	1.8	Isovaleriansäure	1.3
Dimethyläthylcarbinol	1.3	Methylacetat	1.6
Allylalkohol	2.7	Äthylacetat	1.3
Äthylsulfhydrat	1.6	Propylacetat	1.3
Äthylenhydrat	8.7	Methylpropionat	1.4
Glycerin	4.9	Äthylpropionat	1.2
Mannit	2.2	Allylacetat	1.1
Inosit	2.2	Acetylacetäthylat	1.3
Dextrose	1.7	Aceton	1.6
Rohrzucker	1.9	Methylpropylketon	1.0
Propylamin	1.1	Äthyläther	0.9
Pyridin	2.0	Paraldehyd	1.2
Nikotin	1.1	Harnstoff	5.5
		Weinsäure	2.4

¹ Vergl. S. 333 voriger Arbeit.

	x		x
Schweflige Säure	0.9	Kaliumcyanid	2.4
Selenige Säure	2.0	Kaliumfluorid	2.0
Cyanwasserstoff	1.7	Kaliumchlorid	2.1
Chlorwasserstoff	1.0	Kaliumbromid	2.3
Salpetersäure	1.6	Kaliumjodid	2.4
Jodsäure	2.0	Kaliumnitrat	2.1
Überchlorsäure	2.0	Kaliumkarbonat	1.1
Schwefelsäure	1.0	Kaliumsulfat	1.5
Phosphorsäure	3.6		
Natriumacetat	1.7	Thalliumnitrat	3.2
Natriumfluorid	1.6	Thalliumsulfat	1.5
Natriumchlorid	2.4	Silberniträt	2.1
Natriumnitrat	2.4	Silbersulfat	1.1
Natriumkarbonat	1.0	Merkurosulfat	1.0
Natriumsulfat	1.2	Quecksilberchlorid	3.0
Lithiumsulfat	1.4	Quecksilbereyanid	2.5
Ammoniumsulfat	2.8	Magnesiumsulfat	0.8

Die vorliegende Tabelle hätte noch beliebig vergrößert werden können. Besonders aus dem, was S. 345 gesagt werden wird, ergibt sich, daß diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung nicht auf die in Wasser löslichen Stoffe beschränkt bleibt, sondern daß es leicht möglich ist, für jeden Stoff, dessen spez. Gewicht bekannt ist, den Assoziationsfaktor in wenigen Minuten zu berechnen.

Obwohl manche der Werte als rohe Annäherungswerte zu bezeichnen sind, und gewiß auch, insbesondere in betreff der Berechnung, für die Elektrolyte bestimmte Einwände erhoben werden können, so scheinen mir doch schon mit einiger Sicherheit die folgenden Schlüsse möglich.

1. In homologen Reihen organischer Stoffe nimmt der Assoziationsfaktor mit wachsendem Molekulargewicht ab, und zwar ist die Abnahme bei den ersten Gliedern am größten.

2. Isomere Verbindungen haben häufig verschiedene Assoziationsfaktoren.

3. Die Hydroxylgruppe bewirkt die weitaus stärkste Erhöhung des Assoziationsfaktors; auch hier findet mit wachsendem Molekulargewicht eine Abnahme statt (Glykol, Glycerin, Rohrzucker). Bei Isomeren hat das hydroxylhaltige Isomere den größten Assoziationsfaktor.

Über den Eintritt von SH, NH₂, C₆H₅, H₂ vergl. die Tabelle.

Bei
Kleinheit
stoff und
desgleich
Wert etv

Die
gleichen
silberchl
doppelte
ist dies
Widersp
Merkuro
ternären
Quecksil
welcher
Zunahme

wartet v
den org
nahme o

Die
verbindu

Die
mung d
Richtung

1.
wie bei
der Mol
2.

findung
physikal
magnet
tionsgra
die Mög
einer R
assozi
rücksi
vielfach

Bei den anorganischen Säuren und Salzen ist zunächst die Kleinheit der meisten Molekulargewichte auffallend. Chlorwasserstoff und schweflige Säure haben ein einfaches Molekulargewicht; desgleichen anscheinend auch die Schwefelsäure, wenngleich dieser Wert etwas zweifelhaft erscheinen könnte.

Die Nitrate und Halogenide von Kalium und Natrium, desgleichen Silbernitrat, voraussichtlich auch Silberchlorid und Quecksilberchlorür haben ein Molekulargewicht, welches annähernd das doppelte desjenigen für den gasförmigen Zustand sein würde. Es ist dies ein bemerkenswertes Ergebnis. Besonders würden gewisse Widersprüche in der Aufstellung der molekularen Formel für die Merkursalze¹ auf diese Weise eine einfache Deutung finden. Die ternären Karbonate bzw. Sulfate von Kalium, Natrium, Silber, Quecksilber und Lithium scheinen einen Assoziationsfaktor zu haben, welcher meist nicht viel größer als 1 ist. Eher hätte hier eine Zunahme des Assoziationsfaktors gegenüber den binären Salzen erwartet werden können; doch ist daran zu erinnern, daß auch bei den organischen Stoffen mit wachsendem Molekulargewicht eine Abnahme des Assoziationsfaktors stattfindet.

Die Assoziationsfaktoren der binären Lithium- und Ammoniumverbindungen sind sehr komplexer Natur.

Die Bedeutung, welche obiger einfachen Methode zur Bestimmung der Assoziationsfaktoren zukommt, scheint mir nach drei Richtungen hervorgehoben werden zu müssen.

1. Die Kenntnis des spezifischen Gewichtes ermöglicht uns hier, wie bei den Gasen, die allgemeinste und einfachste Bestimmung der Molekulargewichte fester und flüssiger Stoffe.

2. Durch die ungleiche Assoziation der Moleküle wird die Aufindung von wirklichen Gesetzmäßigkeiten für die verschiedensten physikalischen Eigenschaften, wie Brechungsindex, Molekularvolumen, magnetische Rotation etc. sehr erschwert. Da jetzt der Assoziationsgrad auf einfachste Weise zu bestimmen ist, so ist hiermit die Möglichkeit gegeben, die bisher gefundenen Regelmäßigkeiten einer Revision zu unterziehen, indem man sich nur auf die nicht assoziierten Stoffe beschränkt, oder den Assoziationsgrad berücksichtigt. Die bisherigen „Regeln“ werden dann sicherlich eine vielfach gesetzmäßigere Gestalt annehmen.

¹ J. TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1895) 8, 22.

3. Die Bestimmung des Assoziationsfaktors führt zu einer neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung für gelöste bzw. gasförmige Stoffe.

B. Molekulargewichtsbestimmung gelöster (gasförmiger) Stoffe.

Wenn für alle in Wasser löslichen Stoffe die Kontraktion pro Gramm-Molekül = 12.2 ccm wäre, so würde die Regel lauten:

Das Molekulargewicht ist so zu bestimmen, daß der Unterschied von Molekularvolumen und molekularem Lösungsvolumen ca. 12.2 ccm beträgt.

Da aber ein Teil der Stoffe zu den assoziierenden gehört, so lautet die Regel:

Die Bestimmung des Molekulargewichts hat so zu erfolgen, daß das Produkt aus Assoziationsfaktor und Kontraktion = ca. 12.2 ist.

Zunächst scheitert die Brauchbarkeit der Methode anscheinend an zwei Umständen:

1. an der Beschränkung auf in Wasser lösliche Stoffe,
2. an der Abhängigkeit von den Assoziationsfaktoren.

Ich gedenke zu zeigen, daß beide Umstände die Anwendbarkeit der Methode nicht beschränken, sondern daß dieselbe der allgemeinsten und weitesten Anwendung fähig ist.

Was die in Wasser löslichen Stoffe betrifft, so erkennt man sofort, daß je eine spezifische Gewichtsbestimmung der homogenen Substanz und einer verdünnten wässerigen Lösung genügen würde, um die Kontraktion pro Gramm-Molekül zu bestimmen. Zur Berechnung des Molekulargewichts ist die ungefähre Kenntnis des Assoziationsfaktors wünschenswert. Der Assoziationsfaktor ist nun aber für große Körperklassen (Zuckerarten etc.) sehr annähernd konstant oder liegt innerhalb so enger Grenzen, daß derselbe praktisch gleich groß gesetzt werden kann, vergleiche weiter unten S. 345. Für viele in Wasser lösliche Stoffe ließe sich also, ohne Kenntnis der Konstitution der Verbindungen, das Molekulargewicht berechnen.

Einen größeren Wert erhält die Methode allerdings erst durch den Umstand, daß dieselbe auch auf solche Stoffe anwendbar wird, welche nicht in Wasser löslich sind.

Es ist bekannt, daß die additive Natur des Molekularvolumens zuerst von Kopp aufgeklärt worden ist. Kopp giebt eine Regel, welche gestattet, aus dem Atomvolumen der Elemente das Molekular-

volumen
Siedeten
kommen

Hie
volumen
das Vol
ches de
zeichnen

Es
Gültigke
Allgeme
gebnisse

Au
weiteres
gestellt

Es
zierend
werden

assoziie
keit be

Aber e
hinzu,
achtern

Umstan

Di

gleich
Ausdruc

Bildun
Worten

Konst

oder v

Im

M
licht w
kularvo

werde.

D
nicht

volumen der Verbindung zu berechnen. Diese Regel lautet für die Siedetemperatur, soweit nur C-, H- und O-haltige Körper in Betracht kommen.

$$V_m = m \, 11 \, C + n \, 5.5 \, H + p \, 7.8 \, O' + q \, 12.2 \, O''.$$

Hier bezeichnet V_m das Molekularvolumen, 11 ist das Atomvolumen des Kohlenstoffs, 5.5 dasjenige des Wasserstoffs. 7.8 ist das Volumen, welches der Hydroxylsauerstoff, 12.2 dasjenige, welches der doppelt gebundene Sauerstoff einnimmt, m , n , p und q bezeichnen die Anzahl der Atome.

Es ergab sich später, daß diese Regel nur eine sehr rohe Gültigkeit beanspruchen durfte, und alle Versuche, dieselbe in ihrer Allgemeinheit zu modifizieren, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen ist es uns ohne weiteres klar, weshalb hier nur eine Regel und kein Gesetz aufgestellt werden konnte.

Es lag dies darin, daß bisher der Unterschied zwischen assoziierenden und nicht assoziierenden Stoffen nicht berücksichtigt werden konnte. Eine Regel, welche etwa aus den Werten nicht assoziierender Stoffe abgeleitet war, konnte unmöglich ihre Gültigkeit bewahren, wenn man sie auf assoziierende Stoffe anwandte. Aber es kam noch ein zweiter, nicht minder wichtiger Umstand hinzu, und es ist fast auffallend, daß von den zahlreichen Beobachtern auf diesem Gebiete meines Wissens niemand diesen zweiten Umstand in Betracht gezogen hat.

Die Frage lautet nämlich: Ist das Molekularvolumen überhaupt gleich der Summe der Atomvolumina zu setzen, also durch einen Ausdruck wie denjenigen von KOPP darstellbar, oder tritt bei der Bildung eines Moleküls eine Volumänderung ein, in anderen Worten, ist die Summe der Atomvolumina noch um eine Konstante zu vermehren, die für verschiedene Stoffe gleich oder verschieden ist?

Im zweiten Falle würde eine aufzustellende Regel lauten:

$$V_m = m v_a C + n v_a H + p v_a O' + q v_a O'' + A.$$

Meine zahlreichen Berechnungen, welche demnächst veröffentlicht werden, lassen nun in der That keinen Zweifel, daß das Molekularvolumen nur durch eine Regel der zweiten Art dargestellt werde.

Die Konstante A ist positiv und anscheinend für alle nicht nur kohlenstoffhaltigen Verbindungen gleich groß.

Indem ich wegen der weit gesetzmäßigeren Gestaltung der Volumverhältnisse vornehmlich die verdünnten Lösungen zur Berechnung heranzog, und die Volumina homogener Stoffe nur unter Berücksichtigung der Assoziationsfaktoren mit verwertete, gelang es mir, für verdünnte wässrige Lösungen zunächst C-, H-, O-haltiger Verbindungen für 15° C. (unter Vorbehalt späterer kleiner Korrekturen) die folgende Regel abzuleiten:

$$V_m = m \cdot 10C + n \cdot 3.05H + p \cdot 1O' + q \cdot 4O'' + r \cdot 6O''' + 13.5.$$

Hier bezeichnen m, n, p, q, r die Anzahl Atome, 10 bzw. 3.05 sind die Atomvolumina von Kohlenstoff und Wasserstoff, 1 ist das Volumen für den Hydroxylsauerstoff, 4 für den doppelt an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff, und 6 ist das Volumen für den Äthersauerstoff.¹ Wird ein Hydroxylsauerstoffatom demnach durch Alkyle ersetzt, so erfährt der Sauerstoff ein Volumeninkrement von 5 Einheiten.

13.5 ist die für alle Körper gleiche Konstante A .

Eine größere nachweisbare Volumenänderung für die sogenannte Doppelbindung findet nicht statt,² dagegen konnte die Annahme, welche schon HORSTMANN machte, bestätigt werden, nämlich, daß bei der Ringbildung eine wesentliche Volumenänderung eintritt.

Für jeden Benzolring sind 12.8 Einheiten zu subtrahieren.

Ich gedenke demnächst zu zeigen, daß obige Formel mit einer so großen Genauigkeit die Ergebnisse in verdünnten wässrigen Lösungen wiedergibt, daß man in zahlreichen Fällen bei Feststellung der molekularen Lösungsvolumina und spezifischen Gewichte der Lösungen an Stelle des Experimentes die Berechnung treten lassen kann.

Setzen wir an Stelle der Konstante 13.5 in obiger Formel den Wert $13.5 + 12.2 = 25.7$, so gelangen wir zu einer Formel, welche höchst angenähert das Molekularvolumen eines jeden nicht assoziierten Stoffes angibt, und für assoziierende Stoffe dasjenige Vo-

¹ Auch in Bezug auf den Brechungsindex gilt ähnliches für den Äthersauerstoff. Die hier gefundenen Beziehungen lassen eine wesentliche Umgestaltung der Gesetzmäßigkeiten für den Brechungsindex vermuten. Ich bin bereits mit Versuchen nach dieser Richtung beschäftigt.

² Eine geringere Volumenänderung, welche aber für Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung vorläufig vernachlässigt werden kann, scheint vorhanden zu sein, hierüber später.

lumen, w
keine Ass

In v
nung des
Substanze

Kehr
zurück: z

Nach
volumen
O-haltig
dünnter

Bere
homoge
renz von
volumen
ziierend
faktor
gewicht

Ein
demnach
Stoffe,
Berechn

Ang
ziierende

Dar
die Diffe
das Mol
 $= 2 \times 12$
 $= 24.4$
 $\frac{1}{2}(12.2 -$
schloss

Zu
hört n
Flüssig
sonstige
Merkapt
Gr
hydrox
Abhäng
in Regel

lumen, welches vom Moleküle eingenommen werden würde, wenn keine Assoziation stattfände.

In vielen Fällen ist also auch hier eine sehr genaue Berechnung des spezifischen Gewichts und Molekularvolumens homogener Substanzen möglich.

Kehren wir nun zu dem Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurück: zur Methode der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe.

Nach umstehender Formel läßt sich das molekulare Lösungsvolumen berechnen, welches ein beliebiger C-, H- und O-haltigen Stoff einnehmen würde, wenn derselbe in verdünnter wässriger Lösung enthalten wäre.

Berechnet man nun aus dem spezifischen Gewicht des homogenen Stoffes das Molekularvolumen, so muß die Differenz von Molekularvolumen minus molekularem Lösungsvolumen bei nicht assoziierenden Stoffen = ca. 12.2, bei assoziierenden Stoffen dagegen das Produkt aus Assoziationsfaktor und Kontraktion = 12.2 sein, wenn das Molekulargewicht richtig bestimmt wurde.

Eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung genügt demnach zur Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe, wie auch bei Stoffen von bekanntem Molekulargewicht zur Berechnung der Assoziationsfaktoren.

Angenommen zunächst, es handle sich um eine nicht assoziierende Flüssigkeit.

Dann würde, wenn das Molekulargewicht richtig bestimmt war, die Differenz $V_m - v_m = \text{ca. } 12.2$ gefunden werden. Verdoppeln wir das Molekulargewicht, so wird jetzt die Differenz $V_m - v_m$ nicht $= 2 \times 12.2$, sondern, da die Konstante 13.5 auch in Betracht kommt, $= 24.4 + 13.5$, also $= \text{ca. } 38$, ebenso bei halbem Molekulargewicht $\frac{1}{2}(12.2 - 13.5) = -0.6$, so daß hier Irrtümer ganz ausgeschlossen sind,

Zu den nicht (oder nur wenig) assoziierenden Stoffen gehört nun zunächst die Mehrzahl sämtlicher organischer Flüssigkeiten, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Säureester und sonstige Äther, Säureanhydride, Halogenalkyle, Schwefeläther, Merkapthane etc. etc.

Größere Assoziationen wurden fast nur festgestellt für hydroxylhaltige Verbindungen, und auch hier läßt sich die Abhängigkeit der Assoziation von Konstitution und Molekulargewicht in Regeln kleiden, die sofort zu erkennen sind, wenn man die Asso-

ziationsfaktoren der einzelnen Verbindungsklassen näher bestimmt. Nur bei einigen wenigen Verbindungen von kleinem Molekulargewicht und namentlich mehreren Hydroxylgruppen, wie Äthylen- und Propylenglykol, Glycerin, Methylalkohol etc., wird der Assoziationsfaktor wesentlich größer als 2—2.5 (vergl. S. 340). Bei der überaus großen Mehrzahl der hydroxylhaltigen Körper erhalten wir Assoziationsfaktoren, welche kleiner als 2—2.5 sind, so daß die beobachteten Kontraktionen pro Gramm-Molekül hier zwischen 5 und 8 Einheiten liegen.

Auch hier, ja selbst bei Stoffen wie Methylalkohol, Glykol etc., ist jeder Zweifel ausgeschlossen, selbst wenn wir die Assoziation dieser Stoffe vernachlässigen, denn für einen Stoff, welcher beispielsweise die Kontraktion = 6 ergibt, würde sich bei Verdoppelung des Molekulargewichts der Wert $2 \times 6 + 13.5 = 25.5$, bei Halbierung $= -3 - \frac{1}{2} \times 13.5 = -3.7$ berechnen.

Ist das Molekulargewicht richtig bestimmt, so erhalten wir demnach (mit wenigen Ausnahmen hydroxylhaltiger Stoffe von kleinem Molekulargewicht) ganz allgemein Kontraktionen, welche zwischen 6 und 12 liegen, während die Verdoppelung des Molekulargewichts zu Werten von 25—38 und die Halbierung zu negativen Werten führen würde. Obwohl wir den meisten Verbindungen die annähernde Größe des Assoziationsfaktors gleichsam ansehen werden, ist dessen Kenntnis praktisch nur in ganz vereinzelt Fällen nötig.

Einige Schwierigkeiten bot zunächst die Frage, wie sich die Anwendbarkeit der Methode bei festen Stoffen gestaltet, — ist es doch bekannt, mit welcher Unsicherheit hier die spezifischen Gewichtsbestimmungen behaftet sind.

Es wäre zu untersuchen, ob nicht für solche festen Stoffe, welche in keinem Lösungsmittel löslich sind, die „Schwebemethode“¹ im Verein mit der hier bezeichneten Methode brauchbare Molekulargewichtsbestimmungen ergibt: Für die Mehrzahl der festen Stoffe, für alle solche, welche in Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. löslich sind, werden aber jegliche Schwierigkeiten gehoben durch den Umstand, daß das molekulare Lösungsvolumen des gelösten Stoffes in den konzentrierten Lösungen um höchstens zwei

¹ Vergl. mein Lehrbuch *Physik.-chem. Methoden*, S. 10.

Einheiten
homogen

Es g
bestimm

Die l
weitesten

mindesten
und Dampf

spez. Gew
höchstens

wäre. An
Lösung n

sich nur
von 1 cc

besondere

Abge
die ungef

berechnu
Hier

Vorteil
thode me

stitution
Method

Stoffen,
stitution

Da
kulargew

er zwisch

auch nac

legen zu
Jede

ab nie u
Orga

Einheiten verschieden ist von dem Molekularvolumen der homogenen flüssigen oder festen Substanz.

Es genügt also hier eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung, etwa einer konzentrierteren Benzollösung.

Die hier nur vorläufig besprochene Methode ist demnach der weitesten Anwendung fähig. Es scheint mir, daß dieselbe zum mindesten in zahlreichen Fällen die Gefrierpunkts-, Siedepunkts- und Dampfdichte-Methoden entbehrlich macht. Die Zeitdauer einer spez. Gewichtsbestimmung ist 15 Minuten, so daß inkl. Berechnung in höchstens 20 Minuten eine Molekulargewichtsbestimmung ausführbar wäre. An Menge der Substanz genügt 1 g; bei Untersuchung der Lösung noch weniger, denn die erforderliche Genauigkeit erstreckt sich nur auf die dritte Dezimale. Kleine pipettenartige Pyknometer von 1 ccm Inhalt genügen demnach. Kostspielige Apparate, insbesondere Thermometer, sind nicht erforderlich.

Abgesehen von den Stoffen, welche in Wasser löslich sind, ist die ungefähre Kenntnis der Konstitution für die Molekulargewichtsberechnung nötig.

Hierin liegt ein Nachteil, aber auch ein nicht unwesentlicher Vorteil vor den übrigen Methoden: ein Nachteil, insofern die Methode meist ausgeschlossen ist bei solchen Stoffen, über deren Konstitution keine Anhaltspunkte vorliegen; ein Vorteil, insofern diese Methode, insbesondere bei sauerstoff- und stickstoffhaltigen Stoffen, bei Ringbildung etc., Aufschlüsse über die Konstitution sowie auch anscheinend Konfiguration ergibt.

Da der Organiker in den weitaus meisten Fällen bei einer Molekulargewichtsbestimmung die Konstitution soweit aufgeklärt hat, daß er zwischen einigen wenigen Formeln zu wählen hat, so scheint mir auch nach dieser Richtung die Methode den bisher bekannten überlegen zu sein.

Jedenfalls sollte eine spezifische Gewichtsbestimmung von jetzt ab nie unterlassen werden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin, den 18. Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1895.

Über die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin.

Von

R. BRAUNS.

Veranlaßt durch meine Besprechung¹ der „Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der natürlichen Silikate“ von von F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER² hat vor kurzem der eine der beiden Verfasser, E. A. SCHNEIDER,³ einige experimentelle That-sachen mitgeteilt, die geeignet sind, zur weiteren Klärung der an-geregten Frage beizutragen. Da Herr SCHNEIDER es nach seinen Untersuchungen für fraglich hält, ob man die Wirkung eines nicht absolut trockenen Chlorwasserstoffes als diejenige eines feuchten Gases bezeichnen könne, wie ich es gethan habe, so sei es mir ge-stattet, mit wenigen Worten diese Untersuchungen zu besprechen und meine Ansicht darzulegen.

Herr SCHNEIDER sucht zuerst nachzuweisen, daß der bei den Versuchen angewandte Chlorwasserstoff genügend getrocknet worden sei, so daß er als „trocken“ bezeichnet werden könne, obwohl er nicht absolut trocken war. Hiergegen wäre nichts einzuwenden, wenn es sich etwa nur um die Aufschliessung eines Silikats durch Chlorwasserstoffgas gehandelt hätte. Sobald aber aus der Wirkung des Chlorwasserstoffes auf die Silikate Schlüsse auf deren chemische Konstitution gezogen werden sollen, speziell der eine Schluß, daß diese Silikate, weil sie durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzt werden, die OH-Gruppe enthalten, so muß eben der benutzte Chlor-wasserstoff absolut trocken sein; dies ist um so mehr erforderlich, wenn gar aus der Menge des entstandenen Magnesiumchlorids die Zahl der Mg-OH-Gruppen bestimmt werden soll, denn die Verfasser schreiben gerade dem trockenen Chlorwasserstoff die Eigenschaft zu, auf die Mg-OH-Gruppe zersetzend zu wirken. Hierin liegt nach ihrer Meinung der Unterschied zwischen der Wirkung des trockenen und des feuchten Chlorwasserstoffes; während durch Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf auch wasserfreie Sili-

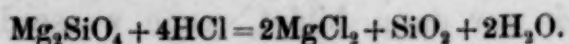
¹ *Neues Jahrb. Mineral.* (1894) 1, 205.

² *Zeitschr. Krystallogr.* 18, 390.

³ *Diese Zeitschr.* 8, 98.

kate leicht zersetzt werden, sollen durch trockenen Chlorwasserstoff nur solche Silikate zersetzt werden, die die OH-Gruppe enthalten. Glaubten also die Verfasser, durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff das Vorhandensein und die Zahl der OH-Gruppen in den Silikaten bestimmen zu können, so mußten sie ihre Versuche auch so einrichten, daß der benutzte Chlorwasserstoff bei Beginn des Versuches absolut trocken war und auch kein Wasserdampf aus dem Mineral hinzutreten konnte. Bei den Versuchen des Herrn SCHNEIDER aber konnte, wie er selbst angiebt, ein absoluter Ausschluß aller Feuchtigkeit nicht bewirkt werden. Wäre es möglich gewesen, diese Bedingungen einzuhalten, so wären beide voraussichtlich zu ganz anderen Resultaten gekommen, indem es sich herausgestellt hätte, daß das trockene Chlorwasserstoffgas indifferent ist¹ und keine nennenswerte Zersetzung herbeiführt. Der Olivin, den Herr SCHNEIDER untersucht hat, wird deswegen so wenig angegriffen und so langsam zersetzt, weil er nur Spuren von Wasser enthält und diese mit den Spuren von Wasserdampf, die mit dem „trockenen“ Chlorwasserstoff eintreten, das Gas nur sehr wenig feucht machen, die Indifferenz, die den absolut trockenen Chlorwasserstoff auszeichnet, nur wenig aufheben. Die Zersetzung muß aber bei gleich „trockenem“ Chlorwasserstoff um so energischer und schneller vor sich gehen, je mehr hygroskopisches Wasser die Substanz enthält und je mehr Wasser nach der einmal begonnenen Zersetzung bei weiterem Fortschreiten derselben entsteht, d. h. je mehr Wasserstoff in dem Silikat chemisch gebunden ist.

Der zweite von Herrn SCHNEIDER mitgeteilte Satz: „Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Magnesiasilikat, welches die Mg-OH-Gruppe enthält, muß Wasser gebildet werden, wenn Magnesiumchlorid entsteht“, ist daher dahin zu erweitern, daß bei der Einwirkung eines nicht absolut trockenen Chlorwasserstoffs auf ein Magnesiasilikat allerdings Wasser entsteht, aber nicht nur aus einem solchen, das die Mg-OH-Gruppe enthält, sondern aus jedem wasserfreien Silikat, sobald es eben nur von dem Chlorwasserstoff angegriffen wird, denn der Prozeß bei Olivin z. B. verläuft ja schematisch nach der Gleichung:



Der Unterschied besteht nur darin, daß bei der Zersetzung von wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Mineralien mehr Wasser ge-

¹ Vergl. W. OSTWALD, *Allgemeine Chemie*. 2. Aufl. 2, 789.

bildet wird als aus wasserstofffreien Mineralien, und die Feuchtigkeit des Chlorwasserstoffs hierdurch erhöht, seine Reaktionsfähigkeit verstärkt wird. Ob aber der Wasserstoff in einer OH-, Mg-OH- oder Si-OH-Gruppe vorhanden sei, ist ganz gleichgültig und kann aus den von CLARKE und SCHNEIDER angestellten Versuchen nicht erkannt, und noch weniger kann die Zahl der OH-Gruppen in einer Verbindung auf diese Weise ermittelt werden.

Durch das Gesagte wird zugleich das am Schluss von Herrn SCHNEIDER geäußerte Bedenken erledigt, ob im Verhältnis zu der großen Menge des angewandten Chlorwasserstoffes die sehr kleine Menge des entweichenden Wassers die ihm von mir zugeschriebene Rolle spielen könne. Da der Wasserdampf das Chlorwasserstoffgas reaktionsfähig macht, so trägt hierzu natürlich jede Spur davon ihr Teil bei; außerdem kommt für den Grad der Einwirkung nicht so sehr das Verhältnis des Wasserdampfes zum Chlorwasserstoff als zum Silikat in Betracht, und da können schon im Verhältnis zu diesem recht erhebliche Mengen von Wasser entstehen. Dafs aber auch schon geringe Mengen von Wasser genügen, um eine im Verhältnis dazu große Menge von Chloriden entstehen zu lassen, darauf habe ich schon in meiner Abhandlung hingewiesen und darf wohl das dort gesagte hier wiederholen:

„Es könnte der Einwand erhoben werden, die Menge Wasser, die bei der Versuchstemperatur entweicht, stehe in gar keinem Verhältnis zu der Menge der sich bildenden Chloride. Darauf wäre zu entgegnen, dafs das Wasser bei der hohen Temperatur (383—412°) sich nicht mit den Chloriden zu wasserhaltigen Verbindungen vereinigen kann, die entstehenden Chloride sind wasserfrei und eine geringe Menge von Wasserdampf kann zur Bildung einer größeren Menge von Chloriden führen; außerdem bildet sich bei der Zersetzung der Silikate und Bildung der Chloride immer auch H_2O . Das Wasser spielt hier die Rolle der „agents minéralisateurs“, allerdings nicht als Mineralbildner, sondern als Mineralzerstörer; es befördert die Bildung von Verbindungen (der Chloride), ohne selbst Bestandteil dieser zu werden. Ebenso wie bei den FRÉMYschen Versuchen, die zur Darstellung der schönen Rubinkristalle geführt haben, Rubin sich nur dann bildet, wenn wasserdampfhaltige Luft dem Gemisch zutreten kann (die Nachbildung gelang z. B. nicht in Platintiegeln, dagegen sehr wohl in porösen Tiegeln), so entstehen auch hier nur dann Chloride, wenn Wasserdampf zugegen ist, und ebenso, wie eine geringe Menge von Siliciumfluorid hinreicht, um

eine im Verhältnis dazu sehr große Menge von Zirkon (aus Kiesel-erde und Zirkonerde) entstehen zu lassen, genügt hier eine geringe Menge von Wasserdampf, um eine im Verhältnis dazu große Menge von Chlorid entstehen zu lassen.“

Nach alledem kann ich meine Ansicht, der sich, wie ich glaube, auch Herr SCHNEIDER anschließen wird, in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das von den Herren CLARKE und SCHNEIDER angewandte Chlorwasserstoffgas war mit Spuren von Wasser gemischt und daher in Rücksicht auf das, was aus seiner Wirkung geschlossen werden sollte, nicht genügend trocken zu nennen.

2. Durch den vorhandenen Wasserdampf wurde der Chlorwasserstoff reaktionsfähig und der „feuchte“ Chlorwasserstoff hat die Zersetzung der Magnesiasilikate veranlaßt.

3. Durch die Zersetzung der Magnesiasilikate wurde Wasser gebildet, das die Reaktionsfähigkeit des Chlorwasserstoffes noch vermehrte und weitergehende Zersetzung begünstigte.

4. Aus dem Eintritt der Reaktion kann für wasserstoffhaltige Mineralien nicht entschieden werden, in welcher Weise der Wasserstoff in ihnen gebunden ist.

5. Aus der Menge der entstehenden Chloride kann die Zahl der Mg-OH-Gruppen nicht bestimmt werden.

6. Die Experimentaluntersuchungen von CLARKE und SCHNEIDER sind, soweit sie sich auf die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silikate beziehen, nicht geeignet, die Konstitution der untersuchten Silikate festzustellen.

Karlsruhe, Mineralog. Institut der Technischen Hochschule, Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1895.

Eine allgemein anwendbare einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Silikaten.

Von

P. JANNASCH und P. WEINGARTEN.

Mit 1 Figur im Text.

Bei weiter fortgesetzten Versuchen mit einer früher für den Topas angewandten Wasserbestimmungsmethode (Aufschliessung desselben durch Bleioxyd in einem Kugelrohr),¹ machten wir die Erfahrung, daß sehr calciumreiche Silikate nach diesem Verfahren unkonstante Werte ergaben. Sie lieferten selbst bei Anwendung des Gebläses keine gleichmäßige Schmelze, wie solches sowohl bei magnesium- und aluminiumreichen, als auch bei calciumarmen Mineralien der Fall ist, zumal wenn diese gleichzeitig erhebliche Mengen von Fluor enthalten. Wegen der hohen Wichtigkeit für die quantitative Silikatanalyse, eine Wasserbestimmungsmethode zu besitzen, welche neben vollkommener Genauigkeit auch eine allgemeine Anwendbarkeit und leichte Ausführbarkeit gestattet, unternahmen wir von neuem umfassende Arbeiten in dieser Richtung, aus denen das folgende äußerst genaue wie expeditiv Verfahren hervorging. Als geeignetes Untersuchungsobjekt wurde der Vesuvian gewählt, und zwar einerseits seines großen Kalkgehaltes und auf der anderen Seite des sehr häufig in ihm auftretenden Fluors wegen. Zur Ausführung unserer Methode nimmt man ein 33 cm langes, starkwandiges Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase von 12 bis 14 mm innerer Weite, welches 10 cm oberhalb des einen Endes unter stumpfem Winkel doppelt gebogen und nach weiteren 7 cm so unter rechtem Winkel ebenfalls doppelt umgebogen wird, daß der zwischen den beiden Knien liegende Teil einen stark verengten Gang darstellt. Zu besserem Verständnis möge die nebenstehende Figur dienen.

¹ Diese Zeitschr. (1894) 6, 168.

Nachdem von der Seite *A* aus in die rechtwinklige Biegung ein Pfropfen von Glaswolle gepreßt ist, wird von der anderen Seite *B* aus 1.5—2 g wasserfreier, gepulverter Borax (cf. dessen Herstellung weiter unten) in den mittleren Teil der Röhre eingefüllt und dann in die stumpfwinklige Biegung ein Glaswollpfropfen geschoben. Hierauf klammert man die so beschickte Röhre nahe bei *B* horizontal ein und umgiebt ihren mittleren Teil mit einer Abestmuffel. Darauf leitet man mit Hilfe eines Gasometers von *B* aus einen mäßigen Luftstrom in die Röhre, der vorher durch einen besonderen Trockenapparat von Wasser und Kohlensäure völlig befreit ist, und erhitzt nun in der Muffel eine halbe Stunde auf 270—280°. Bei *A* ist ein Chlorcalciumrohr (ungewogen) zum Abschluß der Außenluftfeuchtigkeit angebracht. Hat das Thermometer eine halbe Stunde obige Wärme gezeigt, so wird der Luftstrom allmählich geschlossen



und die Flamme nebst Muffel entfernt. Es sei hier bemerkt, daß die Kugel des Thermometers an den mittleren Teil der Röhre in halber Höhe derselben angelegt werden muß. Die zum Austrocknen benutzte Muffel, welche als sehr praktisch empfohlen werden kann, bestand aus einem 18 cm langen, 4 cm weiten, an beiden Seiten offenen Cylinder von dünner Asbestpappe, durch zwei Längsschnitte zum Öffnen und Verschließen eingerichtet, letzteres unter Anwendung von Drahtligaturen. Im oberen Teile befand sich eine Öffnung zur Einführung des Thermometers. Bei Ausführung vieler Analysen dürfte die Benutzung einer gleichgestalteten Muffel von Nickelblech mit Asbesteinlage anzuraten sein, da der Asbest für sich bald unbrauchbar wird. Nach dem vollständigen Erkalten der Röhre entfernt man mittels Glasspirale oder Platindrahtaken den Glaswollpfropfen aus dem stumpfwinkligen Knie und bringt hierauf unter Zuhilfenahme einer Papiermulde und einer Federfahne 0.5 bis 1 g Silikat zu dem Borax. Die aufs feinste gepulverte Substanz wird vorher zur Entfernung etwa mechanisch anhängender Feuchtigkeit wenigstens $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang über ausgetrocknetem Sande im geöffneten Wägegläschen liegen gelassen. Eine richtige Mischung der Substanz mit dem Borax geschieht am schnellsten durch rotierende und stoßende Bewegungen mit einer Platinspirale. Ist die Mischung vollendet, so wird der Glaswollpfropfen wieder an seinen alten Platz

befördert, die Röhre bei *B* mit dem Trockenapparate verbunden und bei *A* ein gewogenes Chlorcalciumrohr mit dem ungewogenen vertauscht, letzteres aber wieder als Schutzrohr verwertet. Soll nicht bloß eine Wasserbestimmung, sondern auch eine Kohlensäurebestimmung gleichzeitig zur Ausführung kommen, so hat man zwischen den beiden Chlorcalciumröhren ein gewogenes Natronkalkrohr einzuschalten. Man leitet nun aus dem Gasometer einen nicht zu raschen Luftstrom durch den Apparat und erhitzt den mittleren Teil der Röhre durch einen Flachbrenner. Um ein Zerspringen der Röhre sicherer zu vermeiden, erwärme man zuerst durch Fächeln mit der Flamme die rechtwinklige Doppelbiegung und darauf erst das Boraxgemisch. Schon nach einigen Minuten erhält man eine gleichmäßige Schmelze, welche unter geringem Schäumen das entstehende Wasser entläßt. Nach 20—30 Min. ist der Aufschließungsprozess beendet. Die Schmelze erscheint völlig klar und je nach der Natur der angewandten Substanz farblos oder etwas gefärbt. Sollte es vorkommen, daß keine gleichmäßige Mischung der Substanz mit dem Borax erzielt wurde, so kann unter Umständen die Aufschließung mittels Flachbrenners unvollständig ausfallen. Man ist dann gezwungen, die trüben Stellen der Röhre eine kurze Zeit mit der beweglichen Gebläseflamme zu erhitzen, wodurch sich leicht dieser Fehler beseitigen läßt. Das entweichende Wasser, welches sich an den kaltgebliebenen Teilen der Röhre als sichtbarer Beschlag oder, bei größeren Mengen, in Tröpfchen ansetzt, wird unter Benutzung einer zweiten Flamme in das Chlorcalciumrohr getrieben. Man beachte am Schluß der Analyse, daß der Flachbrenner nicht vor der vollständigen Beendigung des Versuches entfernt werden darf, da die Schmelzstelle beim Abkühlen sogleich zerspringt. Man entfernt daher die Chlorcalciumröhren, während die Schmelze noch glüht, und unterbricht jetzt erst den Luftstrom. Das Chlorcalciumrohr wird nach Verlauf 1 Stunde gewogen.

Liegt eine fluorhaltige Substanz vor, wobei auch flüchtige Fluoride in der Glühhitze entweichen, so wird hinter dem Glaswollpfropfen in der Richtung nach *A* zu eine 7—8 cm lange Schicht grobkörniges Bleichromat bei der anfänglichen Füllung der Röhre mit angebracht, die man gleichfalls durch Glaswolle abschließt. Alsdann muß das Bleichromat mit dem Borax zusammen in der Muffelhitze vorgetrocknet und während der Schmelzoperation selbst durch eine kleine Extraflamme warm gehalten werden, wodurch geringe Mengen etwa flüchtiger Produkte hier vollständig zurück-

bleiben. Statt grobkörnigen Bleichromats kann auch reines, vorher geschmolzenes Bleioxyd als höchst wirksame Absorptionsschicht benutzt werden.

Der von uns verwandte, entwässerte Borax wurde folgendermassen dargestellt. Reiner krystallisierter Borax wird in einem grossen Platintiegel, bei grösseren Mengen in einer Platinschale, erhitzt, bis ein kleiner Teil zu Boraxglas zusammengeschmolzen ist. Der darüber befindliche gebrannte Borax wird in einer Reibschale gepulvert, abermals in das Plattingefäss gegeben und 15 Minuten bei schwacher Rotglut mit einem dicken Platindraht umgerührt, um alles Pulver sicher von jeder Spur Wasser zu befreien. Dieses Präparat giebt man noch warm in ein gut schliessendes Glasstöpselglas und bewahrt es im Exsiccator über Schwefelsäure auf. Man thut gut, eine nicht zu grosse Quantität davon vorrätig zu halten, da das Salz aus der Luft allmählich wieder Wasser aufnimmt. Ein gebrannter Borax, der einige Zeit gestanden hat, muß kurz vor dem Gebrauche nochmals ausgeglüht werden. Geschmolzenes und gepulvertes Boraxglas bietet dem nur bis zum Entwässern erhitzten Boraxpräparat gegenüber keinerlei Vorzüge; für unsere Methode hat sich das letztere als praktischer in seiner Verwendung herausgestellt. Der Vollständigkeit wegen mag hier am Schlufs noch erwähnt sein, dafs auch mehrere sogenannte blinde Versuche von uns angestellt wurden, die durch ihr negatives Resultat einen vollständigen Beweis für die absolute Genauigkeit unserer Methode erbrachten.

Unsere Beleganalysen sind in einer demnächst erscheinenden Abhandlung über die Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians enthalten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1895.

Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians.

Von

P. JANNASCH und P. WEINGARTEN.

Die im nachstehenden mitgeteilten neun Vesuviananalysen sind vor mehreren Jahren auf Veranlassung und unter Leitung des einen von uns durch H. VOGEL ausgeführt und in dessen Inaugural-Dissertation¹ veröffentlicht worden. Wir haben damals die ersten Wasserbestimmungen nach der Bleichromatmethode² unternommen, hatten aber damals noch nicht die Erfahrung gemacht, daß man das Wasser erst durch andauerndes Zusammenschmelzen der betreffenden Mischung vollständig auszutreiben imstande ist, welches Verhalten unmittelbar darauf bei der Ausführung einer Reihe vollständiger und genauer Turmalinanalysen³ erkannt wurde. Mit Hilfe unserer neuesten Boraxschmelzmethode⁴ haben wir nun den Wassergehalt des Vesuvians mit aller Sicherheit und Schärfe ermittelt. Gleichzeitig wurden auch einige der früheren wichtigen Bestimmungen, wie diejenigen des Fluors, des Eisenoxyduls etc. einer Kontrolle unterzogen, ohne daß wir hierbei auf irgendwie in Betracht kommende Abweichungen gestoßen wären. Nach unseren vollständigen Analysen kommen im Vesuvian zehn bis zwölf verschiedene Körper vor und nicht bloß fünf bis sechs, welche die meisten älteren Analysen aufweisen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Thatsache, daß eine Reihe von Vesuvianen Fluor enthält, während andere vollständig frei davon sind, d. h. sich in einem Zustande der Wandelbarkeit befinden, in welchem bereits alles Fluor durch Hydroxyl ersetzt ist.⁵ Weiterhin läßt sich nicht leugnen, daß das Eisen teilweise in der Form von Oxyd vorhanden ist, was uns sämtliche nach verschiedenen Methoden wiederholt ausgeführte Eisenoxydulbestimmungen bestätigten. Gleichzeitig vorhanden sind endlich kleine Mengen von Mangan, Kalium, Natrium und Lithium, selbst bei den reinsten Varietäten. Auch seltenere Elemente, wie

¹ *Über die chem. Zusammensetzung des Vesuvians*, Göttingen (1887), bei E. A. HUTH.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 221.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 216.

⁴ *Diese Zeitschr.* 8, 352.

⁵ *Cf. Diese Zeitschr.* 6, 325 und 7, 915.

das Titan, fehlen in dem Vesuvian nicht, und unlängst fanden wir in einem braunen, auffallend dunklen Krystall vom Vesuv, dessen volle Analyse wir später mitteilen werden, fast 4 % davon. Der Borsäuregehalt des Wiluits ist von dem einen von uns vor nun 10 Jahren aufgefunden und zu annähernd 3 % festgestellt worden (eine spätere Analyse von RAMMELSBURG ergab 2.54 % Borsäure).¹

Zusammenstellung der analytischen Resultate.

I. Fluorfreie Vesuviane.

Vesuvian von Zermatt.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.49 =	37.21 =	Si	17.3879 =	0.6210
TiO ₂	1.20 =	1.19 =	Ti	0.7367 =	0.0147
Fe ₂ O ₃	4.68 =	4.65 =	Fe ^{III}	3.2804 =	0.0587
Al ₂ O ₃	14.74 =	14.63 =	Al	7.7598 =	0.2870
FeO	1.09 =	1.08 =	Fe ^{II}	0.8401 =	0.0150
CaO	35.43 =	35.17 =	Ca	25.1232 =	0.6295
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	2.42 =	2.40 =	Mg	1.4400 =	0.0601
K ₂ O	0.66 =	0.66 =	K	0.5480 =	0.0140
Na ₂ O	0.18 =	0.18 =	Na	0.1336 =	0.0058
H ₂ O	2.85 =	2.83 =	H	0.3151 =	0.3151
100.74	100.00		57.5648		
			O = 42.4352 =	2.6590	2.6590 = 7.94

Vesuvian von Corbassera (Ala).

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.18 =	37.30 =	Si	17.4299 =	0.6225
TiO ₂	0.40 =	0.40 =	Ti	0.2476 =	0.0049
Fe ₂ O ₃	2.94 =	2.95 =	Fe ^{III}	2.0652 =	0.0370
Al ₂ O ₃	17.12 =	17.18 =	Al	9.1123 =	0.3370
FeO	0.62 =	0.62 =	Fe ^{II}	0.4823 =	0.0086
CaO	34.35 =	34.46 =	Ca	24.6160 =	0.6168
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	3.56 =	3.57 =	Mg	2.1420 =	0.0895
K ₂ O	0.36 =	0.36 =	K	0.2989 =	0.0077
Na ₂ O	0.29 =	0.29 =	Na	0.2153 =	0.0094
H ₂ O	2.86 =	2.87 =	H	0.3196 =	0.3196
99.68	100.00		56.9291		
			O = 43.0709 =	2.6988	2.6988 = 8.02

¹ *Neues Jahrb. Miner.* (1884) 1, 270 und RAMMELSBURG, *Mineralchemie* (Ergänzungsheft zur 2. Aufl.), S. 262. — Hinsichtlich des von uns benutzten ana-

Vesuvian von Csiklova.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.00 =	36.69 =	Si	17.1449 =	0.6122
TiO ₂	0.12 =	0.12 =	Ti	0.0743 =	0.0015
Fe ₂ O ₃	1.53 =	1.52 =	^{III} Fe	1.0641 =	0.0190
Al ₂ O ₃	17.51 =	17.36 =	Al	9.2078 =	0.3405
FeO	0.83 =	0.82 =	^{II} Fe	0.6378 =	0.0114
CaO	36.56 =	36.25 =	Ca	25.8767 =	0.6487
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	3.82 =	3.79 =	Mg	2.2740 =	0.0950
K ₂ O	0.02 =	0.02 =	K	0.0166 =	0.0004
Na ₂ O	0.51 =	0.51 =	Na	0.3786 =	0.0164
H ₂ O	2.94 =	2.92 =	H	0.3252 =	0.3252
100.84		100.00	57.0000		
				O = 43.0000 =	2.6943
				} 2.6943 = 7.88	

Vesuvian von Canzocoli.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.29 =	36.10 =	Si	16.8692 =	0.6025
TiO ₂	— =	— =	Ti	— =	—
Fe ₂ O ₃	3.85 =	3.83 =	^{III} Fe	2.6813 =	0.0480
Al ₂ O ₃	16.31 =	16.22 =	Al	8.6032 =	0.3182
FeO	1.23 =	1.22 =	^{II} Fe	0.9490 =	0.0170
CaO	36.01 =	35.82 =	Ca	25.5862 =	0.6411
MnO	— =	— =	Mn	— =	—
MgO	2.70 =	2.68 =	Mg	1.6080 =	0.0672
K ₂ O	0.23 =	0.23 =	K	0.1902 =	0.0051
Na ₂ O	1.36 =	1.35 =	Na	1.0022 =	0.0436
H ₂ O	2.56 =	2.55 =	H	0.2840 =	0.2840
100.54		100.00	57.7733		
				O = 42.2267 =	2.6458
				} 2.6458 = 7.95	

lytischen Trennungsganges verweise ich hier auf meine frühere Untersuchung des Vesuvians vom Vesuv (*Neues Jahrb. Min.* [1883] 2, 123), auf diejenige des Axinites von Bourg d'Oisans (*Diese Zeitschr.* 6, 57) und auf den von mir ausgearbeiteten, ganz kürzlich von M. DITTRICH publizierten Gang der Gesteinsanalyse (*Mitteil. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt* [3] 3, 77—106). J.

II. Fluorhaltige Vesuviane.

Vesuvian von Sandford.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	37.49 =	37.36 =	Si	17.4583 =	0.6235
TiO ₂	— =	— =	Ti	— =	—
Fe ₂ O ₃	2.79 =	2.78 =	Fe ^{III}	1.9461 =	0.0348
Al ₂ O ₃	16.03 =	15.97 =	Al	8.4706 =	0.3133
FeO	3.08 =	3.07 =	Fe ^{II}	2.3880 =	0.0427
CaO	33.84 =	33.72 =	Ca	24.0872 =	0.6035
MnO	0.37 =	0.37 =	Mn	0.2865 =	0.0052
MgO	2.13 =	2.12 =	Mg	1.2720 =	0.0531
K ₂ O	0.16 =	0.16 =	K	0.1328 =	0.0034
Na ₂ O	1.83 =	1.82 =	Na	1.3512 =	0.0588
F	1.92 =	1.91 =	F	1.9100 =	0.1002
H ₂ O	1.53 =	1.52 =	H	0.1693 =	0.1693
<hr/>					
	101.17	100.80		59.4720	
	0.81		O =	40.5280 =	2.5394
	<hr/>				
	100.36				

Vesuvian von Egg.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.68 =	36.37 =	Si	16.9954 =	0.6069
TiO ₂	0.41 =	0.41 =	Ti	0.2538 =	0.0051
Fe ₂ O ₃	2.62 =	2.60 =	Fe ^{III}	1.8200 =	0.0326
Al ₂ O ₃	16.70 =	16.56 =	Al	8.7836 =	0.3248
FeO	2.76 =	2.74 =	Fe ^{II}	2.1313 =	0.0381
CaO	34.97 =	34.68 =	Ca	24.7730 =	0.6207
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	2.51 =	2.49 =	Mg	1.4940 =	0.0624
K ₂ O	0.25 =	0.25 =	K	0.2076 =	0.0053
Na ₂ O	1.18 =	1.17 =	Na	0.8686 =	0.0378
F	1.32 =	1.31 =	F	1.3100 =	0.0687
H ₂ O	2.00 =	1.98 =	H	0.2205 =	0.2205
<hr/>					
	101.40 =	100.66		58.8578	
	0.55		O =	41.1422 =	2.5778
	<hr/>				
	100.85				

Vesuvian von Arendal.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.81 =	36.27 =	Si	16.9489 =	0.6053
TiO ₂	0.28 =	0.28 =	Ti	0.1733 =	0.0035
Fe ₂ O ₃	3.92 =	3.86 =	^{III} Fe	2.7023 =	0.0484
Al ₂ O ₃	16.25 =	16.01 =	Al	8.4918 =	0.3140
FeO	2.21 =	2.18 =	^{II} Fe	1.6957 =	0.0303
CaO	35.49 =	34.97 =	Ca	24.9806 =	0.6259
MnO	0.14 =	0.14 =	Mn	0.1084 =	0.0020
MgO	2.72 =	2.68 =	Mg	1.6080 =	0.0672
K ₂ O	0.16 =	0.16 =	K	0.1328 =	0.0034
Na ₂ O	0.52 =	0.51 =	Na	0.3786 =	0.0165
F	1.36 =	1.34 =	F	1.3400 =	0.0703
H ₂ O	2.21 =	2.18 =	H	0.2428 =	0.2428
102.07 = 100.58 =				58.8032	
0.56				O = 41.1968 =	2.5813
101.51					2.5813 = 7.75

Vesuvian von Egeran (Haslau).

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.96 =	36.45 =	Si	17.0331 =	0.6083
TiO ₂	1.35 =	1.33 =	Ti	0.8234 =	0.0164
Fe ₂ O ₃	2.43 =	2.40 =	^{III} Fe	1.6802 =	0.0301
Al ₂ O ₃	16.18 =	15.96 =	Al	8.4652 =	0.3131
FeO	2.47 =	2.44 =	^{II} Fe	1.8979 =	0.0340
CaO	35.11 =	34.63 =	Ca	24.7372 =	0.6198
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	2.67 =	2.63 =	Mg	1.5780 =	0.0659
K ₂ O	0.12 =	0.12 =	K	0.0996 =	0.0026
Na ₂ O	1.25 =	1.23 =	Na	0.9132 =	0.0397
F	1.70 =	1.68 =	F	1.6800 =	0.0881
H ₂ O	1.87 =	1.84 =	H	0.2049 =	0.2049
102.11				100.71	59.1127
0.71				O = 40.8873 =	2.5619
101.40					2.5619 = 7.64

Vesuvian von Eker.

Gefunden: Berechnet:				Äquiv.:	
SiO ₂	36.92 =	36.62 =	Si	17.1124 =	0.6112
TiO ₂	0.89 =	0.88 =	Ti	0.5448 =	0.0108
Fe ₂ O ₃	3.46 =	3.42 =	Fe ^{III}	2.3943 =	0.0428
Al ₂ O ₃	15.43 =	15.27 =	Al	8.0993 =	0.2995
FeO	1.51 =	1.49 =	Fe ^{II}	1.1590 =	0.0207
CaO	35.81 =	35.44 =	Ca	25.3159 =	0.6343
MnO	Spuren =	— =	Mn	— =	—
MgO	3.04 =	3.01 =	Mg	1.8060 =	0.0754
K ₂ O	0.18 =	0.18 =	K	0.1494 =	0.0038
Na ₂ O	0.81 =	0.80 =	Na	0.5939 =	0.0258
F	1.35 =	1.34 =	F	1.3400 =	0.0703
H ₂ O	2.15 =	2.13 =	H	0.2372 =	0.2372
101.62		100.58	58.7522		
0.56			O =	41.2478 =	2.5845
101.06					2.5845 = 7.67

Eine Zusammenstellung der den Vesuvian bildenden Elemente ergibt nach den vorstehenden Analysen folgende Verhältnisse:

	IV R	III R	II R	I R	O	
Zermatt	1.90	1.03	2.10	1.00	7.94	Fluorfreie Vesuviane.
Corbassera	1.86	1.11	2.12	1.00	8.02	
Csiklova	1.80	1.05	2.21	1.00	7.88	
Canzocoli	1.81	1.10	2.18	1.00	7.95	
Sandford	1.88	1.05	2.12	1.00	7.66	Fluorhaltige Vesuviane
Egg	1.84	1.08	2.17	1.00	7.76	
Arendal	1.83	1.09	2.18	1.00	7.75	
Egeran	1.86	1.02	2.15	1.00	7.64	
Eker	1.85	1.02	2.17	1.00	7.67	

Zur Erläuterung der Berechnung ist hier noch anzugeben, daß die Analysenergebnisse der fluorfreien Vesuviane auf 100% reduziert wurden. Bei den fluorhaltigen Vesuvianen mußte zunächst die dem gefundenen Fluor entsprechende Sauerstoffmenge in Abzug gebracht werden (F₂ : O = 1.92 % Fl [Vorkommnis von Sandford] : X = 0.81 %; mithin 101.17 % - 0.81 = 100.36 %), ehe die Beziehung der Einzelbestimmungen auf 100 nach der Gleichung 100.36 : 100 = 37.49 SiO₂ : X = 37.36 % erfolgte.

Die optischen und krystallographischen Verhältnisse der von uns analysierten Vorkommnisse wird H. v. KRAATZ näher studieren und darüber später berichten.

Die Durchschnittsverhältnisse der den Vesuvian zusammensetzenden Elemente sind demnach bei den fluorfreien Varietäten

$$\begin{array}{ccccccc} \text{IV} & & \text{III} & & \text{II} & & \text{I} \\ \text{R} & : & \text{R} & : & \text{R} & : & \text{R} : \text{O} \\ 1.85 & : & 1.06 & : & 2.16 & : & 1.00 : 7.97 \end{array}$$

und bei den fluorhaltigen Vorkommnissen

$$1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : 7.71.$$

Der Sauerstoff in den fluorfreien Vesuvianen ergibt sich 1:8, auf R^{I} bezogen. In den fluorhaltigen Verbindungen ist die Sauerstoffmenge entsprechend dem Gehalte an Fluor bei der Berechnung gekürzt worden, so daß bei der vorstehenden Zusammenstellung die Sauerstoffmenge bei diesen Vesuvianen geringer als bei dem fluorfreien Mineral erscheint.

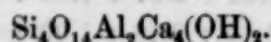
Die abgerundeten Sauerstoffquotienten liefern das endgültige Verhältnis

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{III} & & \text{II} & & \text{I} \\ \text{Si} & : & \text{R} & : & \text{R} & : & \text{R} : \text{O} \\ 2 & : & 1 & : & 2 & : & 1 : 8 \end{array}$$

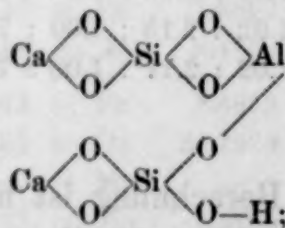
welches für den fluorfreien Vesuvian zu der einfachen Orthosilikatformel

$$\begin{array}{l} \text{Si}_2\text{O}_8 \text{ R}^{\text{III}} \text{ R}^{\text{II}} \text{ R}^{\text{I}} = (\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{Al}(\text{Fe.Ti}) \cdot \text{Ca}_2(\text{Mg}_2 \cdot \text{Fe}_2 \cdot \text{Mn}_2) \cdot \text{H}(\text{K.Na.Si}) \\ = (\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{AlCa}_2\text{H} \end{array}$$

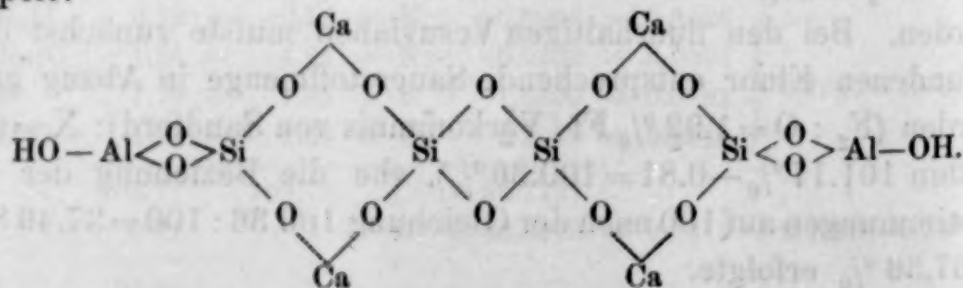
führt, resp. zu der Verdoppelung



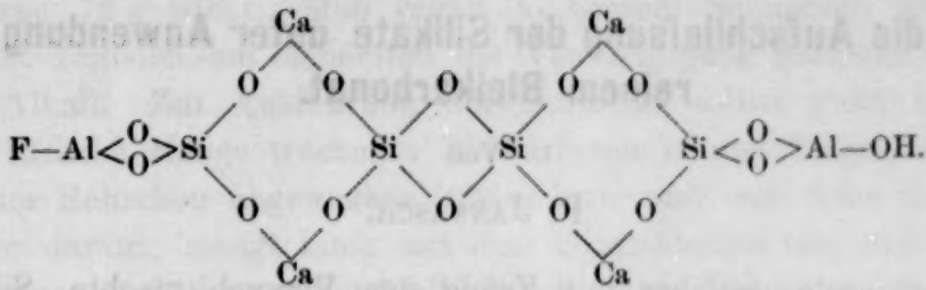
Graphisch zum Ausdruck gebracht, erhält man die nachstehenden Strukturformeln:



verdoppelt:



Bei den fluorhaltigen Vesuvianen gewährt die verdoppelte Formel den besten Einblick in dessen Konstitutionsverhältnisse:



Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1895.

Über die Aufschliessung der Silikate unter Anwendung von reinem Bleikarbonat.

Von

P. JANNASCH.

Der erste, welcher mit Erfolg den Versuch machte, Silikate durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd quantitativ zu zersetzen, war G. BONG.¹ Später gaben W. HEMPEL und R. F. KOCH² dem Wismutoxyd den Vorzug. Ich selbst hatte ganz kürzlich Gelegenheit, die Vorzüge der Bleioxydaufschliessung bei der Ausführung einiger Topasanalysen gemeinschaftlich mit H. JAMES LOCKE zu erproben.³ Die vielen Erfahrungen, welche ich in der letzten Zeit bei der Veraschung und Wägung von Blei- und Wismutoxyden in Plattingefäßen machte,⁴ brachten mich auf den Gedanken, die Silikate durch direktes Vermischen mit reinem Bleikarbonat und darauf folgendes Schmelzen im Platintiegel aufzuschliessen. Aus diesen äusserst glatt verlaufenden Versuchen entstand der folgende allgemeine Gang der Silikatanalyse.⁵

Das hierzu erforderlich chemisch reine Bleikarbonat stellt man sich zweckmässig durch Fällen einer heissen Lösung von Bleiacetat mit einer berechneten Menge von Ammonkarbonat dar. Der erhaltene körnige Niederschlag wird zunächst in einem hohen Becherglase durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, alsdann auf mehreren Schnellfiltern (nicht Faltenfiltern)⁶ verteilt, vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen (zum Schluss unter Absaugung), vom Fließpapier ohne Verletzung desselben vorsichtig abgelöst und schliesslich in einer geräumigen Porzellanschale unter Umrühren bei Wasserbadhitze völlig getrocknet. Zur Aufschliessung bediene ich

¹ *Fresen. Zeitschr. f. anal. Chem.* 18, 270.

² Ebendasselbst 20, 496. Cf. auch T. M. CHATARD, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* (1885) 29, 379.

³ *Diese Zeitschr.* 6, 168 u. 321.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1497 u. 2909; 27, 2228.

⁵ Um den Platintiegel braucht man nicht im mindesten besorgt zu sein. Bei der von mir vorgeschriebenen Behandlungsweise wird derselbe weniger angegriffen als durch Natriumkarbonat- oder Hydroalkalisulfatschmelzen.

⁶ Von DESAGA in Heidelberg zu beziehen.

mich eines größeren starkwandigen Platintiegels von 52—53 mm Höhe und 45 mm Oberweite, welcher zusammen mit Deckel annähernd 72 g wiegt. Man erhält so bessere Schmelzen und vermeidet zugleich am sichersten die Verflüchtigung geringer Mengen von Alkali. Zur Ausführung der Schmelze selbst giebt man die 10—12fache Menge trockenes Bleikarbonat in den Tiegel, schüttet das im Röhrchen abgewogene lufttrockene und sehr feine Gesteinspulver darauf, mengt innig mit dem Glasstäbchen etc. und erhitzt das ganze bedeckt zunächst allmählich unter Näherung einer zollhohen Flamme etwa 15—20 Minuten, wobei der weitaus größte Teil der Kohlensäure entweicht, darauf erst stärker bis zum ordentlichen Schmelzen bei Rotglühhitze (nur ca. ein Drittel der Tiegelhöhe darf wirklich glühen).¹ Man achte hierbei sorgfältig auf Verwendung einer tadellos leuchtfrei brennenden Flamme, um jede Einwirkung reduzierender Gase auf den Tiegelinhalt vollkommen auszuschließen. Nach 10—15 Minuten langem Schmelzen taucht man den Tiegel so glühend heiß wie möglich in kaltes destilliertes Wasser, mit der Vorsicht, den Deckelverschluss durch die Faszange möglichst wenig zu verschieben, um das Herausspringen kleiner Schmelzpartikelchen zu verhüten. Mit kleinen Nachhilfen durch Klopfen auf die Bodenfläche und gelindes Drücken der Wandungen läßt man nun den Schmelzkuchen in eine große flache Berliner Schale fallen, fügt entsprechende reichlichere Mengen von reiner konzentrierter Salpetersäure und heißem Wasser hinzu und verdampft das ganze auf dem Wasserbade unter fleißigem Zerkleinern der nach und nach zerfallenden und immer weicher werdenden Schmelzstücke, bis am Ende bloß mehr oder weniger hellfarbige Kieselsäureflocken in der Flüssigkeit umherschwimmen. Inzwischen hat man auch den nur einen geringen Anflug bildenden Schmelzrest im Platintiegel mit Wasser und etwas starker Salpetersäure in ein kochendes Wasserbad gesetzt, worauf nach kurzer Zeit die erhaltene Lösung inkl. etwas Kieselsäure mit der Hauptmenge vereinigt werden kann. Die auf dem Wasserbade scharf getrocknete Salzmasse durchfeuchtet man nochmals mit wenigstens 20—25 ccm konz. Salpetersäure und dampft von neuem zur Staubsrockne ein. Dieser Rückstand wird nach dem Erkalten mit 10 ccm konz. Salpetersäure angefeuchtet, 10 Minuten

¹ Enthält ein Silikat organische Substanz, so ist es zunächst bei gelinder Glühhitze davon zu befreien und nun erst mit dem zugeschütteten Bleikarbonat zu mischen.

ruhig damit stehen gelassen, hierauf mit 75—100 ccm Wasser versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nun von der Kieselsäure abfiltriert, welche man schliesslich mit kochendem Wasser sorgfältigst auswäscht, anfänglich unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Salpetersäure. Das Filtrat von der Kieselsäure wird in der Kälte mit einem reichlichen Überschuss von konz. Salzsäure versetzt zur Abscheidung der Hauptmenge des Bleies als Chlorid, welches letztere man nach dem Absetzen unter Saugen abfiltriert und mit kalter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure etc.: 1 Vol. Wasser) auswäscht. Das Filtrat hiervon dampft man von neuem in einer geräumigen Schale zur Trockne, vorzugsweise um alle vorhandene freie Salpetersäure völlig zu entfernen. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 4) und ebenso viel Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und erkalten gelassen, worauf man noch vorhandene geringe Mengen Bleichlorid auf einem gut durchlässigen Filter sammelt und mit kaltem Wasser rasch auswäscht. Das jetzt resultierende Filtrat enthält nur noch unbedeutende Mengen von Blei, welche endlich mit Schwefelwasserstoff quantitativ ausgefällt werden müssen. Man leitet zur sicheren Erreichung dieses Zweckes zuerst das Gas kalt ein, erwärmt später noch einige Zeit, bis sich das gebildete Bleisulfid gut abgesetzt hat, und lässt schliesslich die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom erkalten. Der meist geringe Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Wasser unter fortdauerndem Zusatz von frischem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Man hat vor allem darauf zu achten, dass die Bleiausfällung eine wirklich vollständige ist, weil sonst der weitere Gang der Analyse dadurch bei fast sämtlichen Bestimmungen in der unliebsamsten Weise gestört wird, resp. ungenaue Resultate liefert. Zunächst muss man aus dem bleifreien Filtrate allen Schwefelwasserstoff durch Konzentrierung der Lösung entfernen, ehe man das Eisen durch Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zur Vornahme des allgemeinen Trennungsganges von Eisen, Thonerde, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali und Natron.¹

Ich habe bereits von einer Anzahl meiner Schüler mehrere Gesteinsanalysen nach der obigen Methode ausführen lassen, die in

¹ Cf. hierüber *Diese Zeitschr.* 6, 57; ferner *Mitt. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt* (1894) 3, 77 und *Beiträge zur Kenntnis der Eruptivgesteine des Christiania-Silurbeckens* unter Mitwirkung des H. P. JANNASCH VON H. O. LANG, S. 112, 172 ff. Christiania 1886. Det MALLINGSKE Bogtrykkerie.

ihren Ergebnissen ausgezeichnet mit den vereinigten Resultaten der Natriumkarbonatschmelze und der Flußsäureaufschließung übereinstimmen. Nach weiterer Ausarbeitung des Bleioxydverfahrens für den Fall, daß auch gleichzeitig Titan und Phosphorsäure in den betreffenden Gesteinen vorkommen, beabsichtige ich alsdann alles analytische Material im Zusammenhange mitzuteilen. Die Benutzung des Bleikarbonats zur Ausführung von Silikatanalysen kann ich nicht genug rühmen. Sie bedeutet eine ganz beträchtliche Zeitersparnis gegenüber der früher üblichen Art zu arbeiten, und kann auch, was die Genauigkeit der damit erzielten Resultate anlangt, mit den bewährten älteren Methoden ruhig in die Schranken treten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, März 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1895.

Über krystallisierte Kupferferrocyanide.

Von

J. MESSNER.

Das Ferrocyan kupfer, das man durch Mischen von Kupfersulfatlösung mit Ferrocyan kalilösung erhält, ist immer kalihaltig, und zwar richtet sich der Kaligehalt nach der Darstellungsweise und den Mengenverhältnissen der beiden verwendeten Salze. Durch längeres Digerieren des auf diese Weise erhaltenen Ferrocyan kupfers mit Kupfersulfatlösung gelingt es nicht, das Kali vollständig zu entfernen; es ist mir wenigstens nach tagelangem Digerieren auf dem Dampfbadé nicht gelungen, das Ferrocyan kupfer kalifrei zu erhalten. Letzteres gelingt nur dann schnell und sicher, wenn man Kupfersulfat mit Ferrocyanwasserstoffsäure fällt.

Giebt man Ferrocyan kalilösung in überschüssige Kupfersulfatlösung, so erhält man ein kaliärmeres Präparat, als wenn man Kupfersulfatlösung in überschüssige Ferrocyan kalilösung giebt. Dabei ist leicht zu erkennen, daß die kalireicheren Niederschläge eine mehr ins Rote gehende Farbe besitzen. Reines Ferrocyan kupfer, wie man es durch Fällern mit Ferrocyanwasserstoffsäure erhält, ist braun, während ein mit Ferrocyan kali gefälltes rotbraun ist. Giebt man endlich Kupfersulfatlösung in kleinen Portionen zu kochender überschüssiger Ferrocyan kalilösung, so erhält man einen fast ziegelroten sehr kalireichen Niederschlag. Dieser Farbenunterschied veranlaßte schon MOSANDER zu der Annahme, daß er eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_2CuFeCy_6$ vor sich habe, und um einen dieser Formel möglichst nahekommenden Kaligehalt zu erreichen, wählte er die eben angegebene Darstellungsweise des roten Niederschlages. Allein MOSANDER übersah, daß bei dieser Darstellungsweise zwei krystallisierte Verbindungen neben amorphem Ferrocyan kupfer entstehen, die, schon aus der heißen Mutterlauge auskrystallisierend, mit in den Niederschlag eingehen. Diese beiden mikrokrySTALLINISCHEN Körper sind das später zu beschreibende Kaliumcupriferrocyanid und Kaliumcuproferrocyanid. Aus dem Niederschlage lassen sich diese beiden Verbindungen nicht durch Wasser auswaschen, da sie völlig unlöslich sind. Es ist also unzweifelhaft, daß MOSANDER sich getäuscht hat, indem er diesen Niederschlag für einen einheitlichen Körper hielt.

Einem ähnlichen Irrtum verfiel auch SCHULZ,¹ der einen amorphen Körper von der Zusammensetzung $K_2CuFeCy_6$ darstellte und mit der von MOSANDER beschriebenen Verbindung für identisch hielt. SCHULZ löste Ferrocyan kupfer in Cyankalilösung und erhielt so eine gelbe Lösung, aus der sich beim Erwärmen ein braunroter, amorpher Niederschlag absetzte. Auf Grund seiner Analyse hielt er diesen Niederschlag für Kaliumcupriferrocyanid, während dieser Niederschlag in der That immer ein Gemenge von kalihaltigem Ferrocyan kupfer und krystallisiertem Kaliumcuproferrocyanid ist, wovon man sich mit Hilfe des Mikroskopes leicht überzeugen kann. Ich komme später noch eingehender auf diesen von SCHULZ beschriebenen Körper zurück.

Schließlich stellt REINDEL² die Behauptung auf, daß der aus Kupfersulfat und Ferrocyan kali dargestellte amorphe Körper nicht die Zusammensetzung Cu_2FeCy_6 , sondern die Zusammensetzung $K_2Cu_3(FeCy_6)_2$ habe. Aber schon WYRUBOW³ bestreitet diese Ansicht, und mit Recht, denn in einem amorphen Niederschlag, den man stets mit wechselndem Kaligehalt erhält, ist es sehr schwer zu beweisen, ob und inwieweit das im Niederschlag vorgefundene Kalium zur Verbindung gehört oder nicht. Wahrscheinlicher ist es, wie man früher schon annahm, daß durch das amorphe Ferrocyan kupfer Ferrocyan kali mechanisch eingeschlossen und mit niedergerissen wird.

Die Litteratur weist mehrere Versuche, krystallisierte Kaliumkupferferrocyanide darzustellen, auf. Allein diese krystallisierten Verbindungen haben, wie ich in Nachstehendem zeigen werde, durch ihre Unreinheit, in der sie erhalten wurden, zu den irrthümlichen Formeln $K_3Cu_2FeCy_7$ und $K_3Cu_2FeCy_6$ geführt, wie sie von BOLLEY,⁴ von WONFOR⁵ und von WYRUBOW⁶ aufgestellt wurden.

Ich habe krystallisierte Kupferferrocyanide dargestellt von den allgemeinen Formeln: $X_2CuFeCy_6$ und $X_2Cu_2FeCy_6$, und zwar die entsprechenden Alkali-, Ammonium-, Magnesium- und Erdalkali-Verbindungen.

Bevor ich zur Beschreibung dieser krystallisierten Verbindungen übergehe, möchte ich noch einer amorphen Substanz Erwähnung

¹ *Jahresber.* (1856) 437.

² *Zeitschr. Chem.* (1868), 601.

³ *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 453.

⁴ *Lieb. Ann.* 106, 228.

⁵ *Jahresber.* (1862) 233.

⁶ *Ann. Chim. Phys.* 5; 8.

thun, deren Zusammensetzung ich aber aus ähnlichen Gründen wie beim kalihaltigen Ferrocyan kupfer nicht mit Bestimmtheit feststellen konnte, da sie je nach der Darstellungsweise stets, in allerdings nicht sehr großen Grenzen, wechselnde Analysenresultate lieferte, von der ich also nicht die Behauptung aufzustellen wage, ob es eine einheitliche Verbindung ist oder nicht.

Wenn man den Blausäurerückstand, das Kaliumferroferrocyanid ($K_2FeFeCy_6$), mit Ferrisalzen und Wasser behandelt, so erhält man je nach Dauer der Operation und der angewendeten Temperatur einen violetten, amorphen Niederschlag, der 6—12% Kalium enthält und entweder mit dem von WILLIAMSON beschriebenen Ferri-kaliumferrocyanid identisch oder demselben wenigstens sehr ähnlich ist. Nimmt man statt Ferrisalzlösung eine Kuprisalzlösung, so erhält man aus dem Blausäurerückstand ebenfalls einen sehr schönen violetten Körper, der aber Kupfer enthält und der, wie das Ferri-kaliumferrocyanid durch Oxydationsmittel in Berliner Grün übergeht, ebenfalls durch Oxydation in ein grünes Pulver verwandelt werden kann. Diese violette Substanz hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $K_2CuFe_2(FeCy_6)_2$, ich habe sie aber noch nicht ganz rein erhalten können. Ich werde auf diese und andere amorphe Ferrocyanide in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung noch zurückkommen.

Diese violette Substanz zersetzt sich beim Kochen mit kohlensauren und ätzenden Alkalien nur sehr langsam und unvollständig und es bildet sich nicht, wie man vermuten könnte, eine reine Lösung von Ferrocyanalkali, sondern eine solche, die Kupfer gelöst enthält, aus der man mit Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid ausfällen kann. Wenn man zur Zersetzung des violetten Körpers Kaliumcarbonat verwendet, so erhält man eine Lauge, aus der farblose und braune Krystalle sich abscheiden, und zwar dieselben, die sich auch beim Kochen von Ferrocyan kupfer mit Ferrocyan kalilösung bildeten, wie ich oben schon erwähnt habe. Allein die so entstandenen Krystalle lassen sich nicht von einander trennen, so daß man durch die Analyse ihre Zusammensetzung feststellen könnte. Anders verhält sich die Sache, wenn man statt Kalium- Natriumcarbonat zur Zersetzung verwendet. In diesem Falle erhält man eine gelbe Lauge, die je nach Konzentration beim Erkalten oder im Laufe eines Tages sehr schöne, scharf ausgebildete, braune, quadratische Prismen ausscheidet, eine völlig reine Krystallisation ohne Beimischung amorpher Substanzen. Die Analyse ergab die Formel:

$\text{Na}_2\text{CuFeCy}_6$. Diese Formel wurde von SCHULZ und MOSANDER den schon genannten amorphen Niederschlägen zugeschrieben.

Das krystallisierte Natriumcupriferrocyanid und die beiden genannten krystallisierten Verbindungen, die beim Kochen von Ferrocyankali und Ferrocyankupfer entstehen, veranlaßten mich zu der Arbeit, deren Resultate ich in nachstehendem veröffentliche.

Natriumcuproferrocyanid. $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$.

Das krystallisierte Natriumcuproferrocyanid bildet sich immer, wenn Eisen- und Kupfersalze mit Cyannatrium in bestimmtem Verhältnis in Wasser gekocht werden, d. h. es darf nicht mehr Cyannatrium vorhanden sein, als zur Umsetzung des Eisen- und Kupfersalzes in Ferrocyannatrium und Kupfercyanürcyannatrium nötig ist. Ein kleiner Überschufs von Cyannatrium beeinträchtigt nur die Ausbeute, ein großer Überschufs verhindert überhaupt, daß $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ auskrystallisieren kann, wenn es sich unter solchen Umständen bildet. $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ löst sich in Cyannatrium vollständig auf, und man ist wohl zu der Annahme berechtigt, daß eine solche Lösung nur unter Zersetzung vor sich gehen kann, d. h. unter Bildung von Kupfercyanürcyannatrium und Ferrocyannatrium. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß aus dieser Lösung durch keine Operation das Natriumcuproferrocyanid mehr erhalten werden kann, weder durch wochenlanges Stehenlassen, noch durch Eindampfen. Es ist also aus dieser Betrachtung schon ersichtlich, daß ein großer Überschufs von Cyannatrium zu der Verbindung $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ in keinem Falle führen kann. Die rationellsten Darstellungsweisen dieses Salzes sind folgende:

1. Eine kaltgesättigte Lösung von Kupfercyanürcyannatrium giebt man zu einer kaltgesättigten, heißen Lösung von Ferrocyannatrium. Schon beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge von farblosen mikrokrySTALLINISCHEN Blättchen aus, die unter dem Mikroskope als stumpfe sechsseitige Prismen erscheinen. Um störende Oxydationserscheinungen zu vermeiden, ist es ratsam, die Mutterlauge rasch abzukühlen und in einer Wasserstoffatmosphäre der Krystallisation zu überlassen. Die so erhaltenen Krystalle müssen rasch abgesaugt und zwischen Filtrierpapier zur Entfernung der Mutterlauge völlig ausgepresst werden. Im Vakuum über Schwefelsäure kann man sie lufttrocken erhalten. Ein Auswaschen mit Wasser vermeidet man deshalb, weil sich die Krystallmasse dadurch bräun-

lich färbt. Ein zu langes Trocknen im Vakuum bewirkt ebenfalls unter Verwittern eine Braunfärbung. Aus diesem Grunde ist ein Trocknen bis zur Gewichtskonstanz unmöglich, weil man so ein teilweise zersetztes Präparat erhalten würde.

2. Frisch dargestelltes reines Kupfercyanür, das frei von Kuprisalzen sein muß, kocht man mit Ferrocyannatriumlösung, filtriert heiß und kühlt das Filtrat unter Hindurchleiten von Wasserstoff. Vorteilhaft zur Verhütung von Oxydationserscheinungen ist ein Zusatz von wenig neutralen schwefligsaurem Natrium. Die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle sammelt und trocknet man wie oben.

Auch durch Kochen von Kupferchlorür mit Ferrocyannatrium läßt sich das Natriumcuproferrocyanid darstellen.

Die Analyse wurde, wie folgt, ausgeführt: Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung in Kupferoxyd bestimmt und daraus das Cyan berechnet; das Wasser wurde bei der Verbrennung mitbestimmt, obwohl die Quantität desselben aus genannten Gründen nur einen relativen Wert hat. Zur Ermittlung des Kupfer-, Eisen- und Natriumgehaltes wurde das Salz mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Kupfer als Sulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kupfersulfid wurde in Sulfür verwandelt und als solches zur Wägung gebracht. Im Filtrat von Schwefelkupfer wurde nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes und nach erfolgter Oxydation mit Salpetersäure das Eisen mittels Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. Im Filtrat von Eisenhydroxyd wurde nach dem Eindampfen der Lösung und Wegglühen der Ammonsalze das Natrium als Sulfat gewogen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.4728 g ergaben bei der Verbrennung: 0.2398 g Kohlensäure und 0.1298 g Wasser; 0.5374 g ergaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure etc.: 0.1595 g Cu_2S , 0.0796 g Fe_2O_3 und 0.1411 g Na_2SO_4 .

II. 0.3814 g ergaben durch Verbrennung 0.1916 g CO_2 und 0.1052 g H_2O ; 0.6175 g ergaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure etc.: 0.1836 g Cu_2S , 0.0921 g Fe_2O_3 und 0.1639 g Na_2SO_4 .

Aus diesen Analysenresultaten berechnen sich die Prozentzahlen wie folgt:

	I.	II.
Na =	8.50	8.59
Cu =	23.69	23.73
Fe =	10.35	10.44
Cy =	29.98	29.68
H_2O =	27.45	27.58

Rechnet man die Prozentzahlen auf wasserfreie Substanz um, damit man die durch die Analyse gefundenen Zahlen mit den theoretisch aus der Formel berechneten Zahlen vergleichen kann, so ergeben sich folgende Zahlen:

		Gefunden:	Berechnet:
		I.	II.
Na	=	11.71	11.86
Cu	=	32.65	32.77
Fe	=	14.27	14.44
Cy	=	41.32	40.98

Das Natriumcuproferrocyanid wird beim Aufbewahren bei Luftzutritt braun, indem es sich langsam oxydiert. Beim Erwärmen auf 100° C. verliert das Salz teilweise unter Braunfärbung seine krystallinische Struktur, giebt aber nur einen Teil seines Wassers ab, welches erst beim Verbrennen vollständig ausgetrieben werden kann. Über 200° C. wird die Verbindung unter Erglimmen zerstört. Es tritt also zwischen 100 und 200° nur eine langsame und unvollständige Zersetzung ein und zwar ist die Substanz bei 180° C. in ein amorphes braunes Pulver zerfallen, das aber noch Wasser enthält.

Das $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ ist nur in Alkalicyaniden, wie oben schon erwähnt, unter Zersetzung löslich. In Wasser, Alkohol und Ather ist es unlöslich. In kaltem Wasser färbt es sich braun, verliert aber nur sehr langsam seine krystallinische Struktur; schneller zersetzt es sich in heißem Wasser oder beim Kochen. Ebenso wird es durch Säuren und Alkalien zerstört. Durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure wird es in Eisen-, Kupfer- und Natriumsulfat verwandelt.

Diese Eigenschaften stimmen mit denen des von SCHULZ dargestellten und beschriebenen $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ nicht überein. Er erhielt durch Lösen von Ferrocyan kupfer in Cyannatriumlösung eine gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen rubinrote Krystalle abschieden. Allein so oft ich denselben Versuch anstellte, erhielt ich keine roten Krystalle. Denn bei großem Überschufs von angewendetem Cyannatrium erhielt ich nur eine Krystallisation von Kupfercyanür cyannatrium, und wenn Cyannatrium nicht im Überschufs verwendet wurde, erhielt ich ebenfalls nur farblose oder schwach gelb gefärbte Krystalle von Natriumcuproferrocyanid. Es ist also mehr wie wahrscheinlich, daß SCHULZ durch Anwendung unreiner Stoffe und durch ein so unrein erhaltenes Präparat irreführt wurde, was bei der von ihm benutzten

Analysenmethode und der Differenzbestimmung des Cyans sehr leicht möglich war. Nach seiner Behauptung waren seine Krystalle weder durch Glühen noch durch konz. Schwefelsäure zerstörbar. Seine Wasserbestimmung führte er so aus, daß er die auf nicht angegebene Weise getrockneten Krystalle auf 100° erhitzte, wobei sie ihr Wasser unter Beibehaltung ihrer Krystallform völlig verloren. Die Angaben von SCHULZ stimmen übrigens auch bei seinen übrigen Ferrocyaniden mit den Thatsachen gar nicht oder nur wenig überein.

Wie schon oben gesagt, krystallisiert das $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ in farblosen sechseitigen Prismen. Wenn man die oben angegebene Darstellungsweise etwas modifiziert, so erhält man eine andere Krystallform. Giebt man nämlich reines, in Wasser aufgeschlämmtes Kupfercyanür in kochende Ferrocyanatriumlösung, so löst sich das Kupfercyanür auf. Kocht man diese Lösung, so entsteht ein amorpher Niederschlag und aus der filtrierten Lauge scheiden sich nur sechseitige Prismen ab. Läßt man dagegen die Lösung sofort ohne zu kochen erkalten, so erhält man neben den Prismen sehr scharf ausgebildete farblose Oktaëder. Eine Trennung dieser beiden Krystallformen ist mir leider nicht gelungen, allein es ist sehr wahrscheinlich, daß die Oktaëder ebenfalls $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ sind, da die Mischung der beiden Krystallformen dasselbe Analysenresultat gaben, als die Analyse der Prismen allein, was wohl kaum möglich wäre, wenn die Oktaëder eine andere Zusammensetzung hätten.

Natriumcuprocyanid. $\text{Na}_2\text{CuFeCy}_6$.

Die dem Natriumkuproferrocyanid analoge Cuprerverbindung ist leichter darstellbar als jene. Sie entsteht immer, wenn Cuprisalze mit Ferrocyanatriumlösung gekocht werden, als stumpfe, vierseitige (quadratische) Prismen, die je nach ihrer Größe nach dem Trocknen glänzende, braune Krystalle oder eine mit auffallend schönem Kupferglanz versehene Krystallmasse darstellen. Die einfachste und beste Darstellungsweise ist folgende:

Man kocht reines aus Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure dargestelltes Ferrocyankupfer mit Ferrocyanatriumlösung, filtriert den amorphen Rückstand ab und läßt das Filtrat erkalten. War die Ferrocyanatriumlösung konzentriert, so scheidet sich schon beim Erkalten ein Teil der schön krystallisierten Verbindung ab, war sie verdünnt, so erfolgt die Krystallisation erst im Laufe eines Tages. Aus der Mutterlauge krystallisiert, wenn man sie bei Luftzutritt wochenlang stehen läßt, sehr langsam an der Oberfläche der Flüssig-

keit noch mehr derselben Verbindung aus, die sich wie eine Krystallkruste an der Oberfläche ansammelt und beim Bewegen des Gefäßes zu Boden sinkt. Nach wenigen Tagen hat sich dann wieder eine neue Kruste gebildet und diese Erscheinung läßt sich so lange beobachten, bis die Lauge erschöpft ist.

Noch besser läßt sich dieser Vorgang beobachten, wenn man zur Darstellung dieser Verbindung die Mutterlauge des Natriumcuproferrocyanides benutzt. Kocht man nämlich Kupfercyanür mit Ferrocyannatrium, so erhält man im Filtrate zunächst beim Erkalten die Cuproverbindung abgeschieden. Läßt man die erkaltete Lauge bei Luftzutritt längere Zeit stehen, so krystallisiert neben dem Cuprosalz auch Cuprisalz aus. Kocht man diese ausgeschiedenen Krystalle in der Mutterlauge bei Luftzutritt, so gehen sie wieder in Lösung und nach dem Erkalten scheidet sich mehr Cuprisalz ab als vorher. Es hat also eine teilweise Oxydation der Mutterlauge stattgefunden. Durch mehrmaliges Aufkochen in der Mutterlauge und Hindurchleiten eines kräftigen Luftstromes bis zum Erkalten erhält man schließlic eine reine Krystallisation von Natriumcupri-ferrocyanid ohne Beimengung von Cuprosalz. Diese Krystallisation erfolgt, wie oben beschrieben, bei Luftzutritt an der Oberfläche der Lauge und zwar so langsam, daß Wochen vergehen, bis die Lauge erschöpft ist. Zuweilen zeigen die so erhaltenen Krystalle der Cupri-ferrocyanidverbindung eine etwas andere Form als die aus Ferrocyankupfer dargestellten, die aber bei längerem Stehen in der Mutterlauge in die beschriebene quadratische Form übergehen.

Wenn Ferrocyankupfer mit Ferrocyannatriumlösung gekocht wird, so nimmt es eine hellgrüne Farbe an, die erst nach ein- bis zweistündigem Kochen wieder in die rotbraune Farbe zurückkehrt. Diese Erscheinung ist nur bei Verwendung von Ferrocyannatrium zu beobachten, nicht aber bei Anwendung von Ferrocyankalium oder einem anderen löslichen Ferrocyanid. Ob dieser amorphe grüne Körper eine einheitliche chemische Verbindung ist, läßt sich nicht konstatieren, da er sehr leicht zersetzlich ist und nicht frei von anderen Beimischungen erhalten werden kann. Ebensowenig läßt sich konstatieren, daß der von SCHULZ beschriebene amorphe Körper, den er aus einer Lösung von Ferrocyankupfer in Cyannatrium erhielt, der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CuFeCy}_6$ entspricht. Seine Analyse stimmt zwar auf diese Formel, allein der Körper, den er nach seiner Darstellungsweise erhielt, hatte jedenfalls nur zufällig die von ihm angegebene Zusammensetzung, abgesehen davon, daß er nicht

rein gewesen sein kann, da er infolge eines Versehens kalihaltige Präparate bei der Darstellung verwendete.

Das krystallisierte $\text{Na}_2\text{CuFeCy}_6$ ist deshalb leichter vollkommen rein zu erhalten als das $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$, weil man es durch Waschen mit Wasser von der Mutterlauge völlig befreien kann. Sonst verhält es sich genau wie die Cuproverbindung. Es wird von kaltem Wasser weder gelöst, noch im Laufe von Monaten merklich verändert, in kochendem Wasser wird es zersetzt, ebenso in verdünnten Säuren und Alkalien. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Cuprosalz. In Cyankali ist es unter Entwicklung von Cyan löslich, wobei es sich in Kupfercyanürcyanalkali und Ferrocyanalkali umsetzt.

Die Analyse des Natriumcupriferrocyanids habe ich wie beim Cuprosalz ausgeführt.

I. 0.4197 g gaben bei der Verbrennung 0.2794 g CO_2 und 0.0789 g Wasser; 0.5482 g lieferten nach Abrauchen mit Schwefelsäure: 0.1112 g Cu_2S , 0.1101 g Fe_2O_3 und 0.1963 g Na_2SO_4 .

II. 0.3726 g gaben bei der Verbrennung 0.2471 g CO_2 und 0.0707 g Wasser; 0.4723 g gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure etc.: 0.0946 g Cu_2S , 0.0936 g Fe_2O_3 und 0.1707 g Na_2SO_4 .

Aus diesen Analysenresultaten berechnen sich folgende Prozentzahlen:

	I.	II.
Na =	11.60	11.72
Cu =	16.18	15.99
Fe =	14.06	13.87
Cy =	39.34	39.19
H_2O =	18.79	18.98

Auf wasserfreies Salz berechnet ergibt sich:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Na =	14.28	14.46	14.32
Cu =	19.92	19.74	19.70
Fe =	17.31	17.12	17.43
Cy =	48.44	48.37	48.55

Wenn man die Mutterlauge des Natriumcupriferrocyanids und Natriumcupproferrocyanids mit verdünnten Säuren versetzt, so erhält man weißse, amorphe, käsige Niederschläge, die möglicherweise die von SCHULZ gesuchten Säuren $\text{H}_2\text{CuFeCy}_6$ und $\text{H}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ sind. Frisch gefällt lösen sie sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wieder auf, nach kurzem Stehen in der Lauge lösen sie sich nicht mehr auf. Diese beiden Stoffe zersetzen sich so schnell unter Ab-

gabe von Blausäure, daß man sie nicht unzersetzt zur Analyse bringen und ihre Zusammensetzung auf diese Weise feststellen könnte.

Kaliumcuproferrocyanid. $K_2Cu_2FeCy_6$.

Das Kaliumcuproferrocyanid erhält man wie die analoge Natriumverbindung durch Kochen von Kupfercyanür mit Ferrocyankaliumlösung unter Zusatz von etwas neutralem schwefligsauren Kalium; ferner aus Kupfercyanürcyankalium und Ferrocyankalium oder auch durch Kochen von Kupferchlorür mit Ferrocyankaliumlösung. Die Einzelheiten der Darstellung sind genau wie beim Natriumcuproferrocyanid. Aus der heißen Mutterlauge scheidet sich bei raschem Abkühlen das Kaliumcuproferrocyanid in farblosen Würfeln ab, welche, wie das Natriumsalz, gesammelt und getrocknet werden können. Bei langsamem Abkühlen der Mutterlauge scheiden sich außer den farblosen Würfeln bei längerem Stehen gelb bis braun gefärbte Würfel mit abgestumpften Ecken ab, eine Form, wie sie WONFOR und MILLER beschrieben, von einer Verbindung $K_3Cu_2FeCy_7$.¹ Ob es eine solche Verbindung, wie sie von Genannten als auch von WYRUBOW und BOLLEY beschrieben wurde, überhaupt giebt, ist aus den Arbeiten derselben nicht erwiesen, worauf ich noch zurückkommen werde.

Die beim raschen Abkühlen der Mutterlauge entstehenden farblosen Würfel sind reines Kaliumcuproferrocyanid, was aus folgenden Analysenresultaten ersichtlich ist.

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung bestimmt und daraus das Cyan berechnet, nebenbei wurde auch das Wasser bestimmt, was aber wie bei der Natriumverbindung nur einen relativen Wert hat, da sich der Körper nicht ohne teilweise Zersetzung bis zur Gewichtskonstanz trocknen läßt. Kupfer, Eisen und Kalium wurden nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Lösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure nach bekannter Weise als Kupfersulfür, Eisenoxyd und Kaliumsulfat zur Wägung gebracht.

I. 0.4260 g lieferten bei der Verbrennung: 0.2187 g CO_2 und 0.0797 g Wasser: 0.6435 g gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure etc.: 0.1993 g Cu_2S , 0.1027 g Fe_2O_3 und 0.2157 g K_2SO_4 .

II. 0.6914 g gaben bei der Verbrennung: 0.3497 g CO_2 und 0.1415 g Wasser; 0.7653 g gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure etc.: 0.2324 g Cu_2S , 0.1153 g Fe_2O_3 und 0.2581 g K_2SO_4 .

¹ Jahresber. (1862), 233.

Aus diesen Analysenresultaten berechnen sich folgende Prozentzahlen:

	I.	II.
K =	15.02	15.12
Cu =	24.72	24.24
Fe =	11.17	10.54
Cy =	30.33	29.88
H ₂ O =	18.71	20.46

Auf wasserfreie Substanz berechnet:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
K =	18.48	19.01	18.72
Cu =	30.41	30.38	30.39
Fe =	13.74	13.25	13.44
Cy =	37.31	37.56	37.45

Die Eigenschaften des Kaliumcupferrocyanids sind dieselben wie die des analogen Natriumsalzes.

SCHULZ hat ein $K_2Cu_2FeCy_6$ beschrieben, welches aus braunen, quadratischen Prismen bestand, und seine Analyse ergibt auch diese Formel, allein es ist nicht zweifelhaft, daß seine Analyse nur zufällig stimmte. Was er für $K_2Cu_2FeCy_6$ hielt, war sehr wahrscheinlich ein in Folge seiner unzulänglichen Darstellungsweise unreines Salz, das deshalb nicht farblos war, weil es durch eingeschlossene oxydierte Mutterlauge bräunlich gefärbt war, vielleicht auch seine Färbung durch amorphes Ferrocyan Kupfer erhielt.

Wie schon bemerkt, krystallisiert aus der Mutterlauge des Kaliumcupferrocyanids neben dieser reinen Verbindung bei längerem Stehen an der Luft ein gelb bis braun gefärbter Körper aus, den ich anfangs für die von BOLLEY, WYRUBOW und WONFOR beschriebene Verbindung $K_3Cu_3FeCy_7$ hielt, da sie aus gelbbraunen Würfeln mit Oktaëderkanten bestanden. Allein ich erhielt diese Krystalle, die viel größer sind als die der reinen Verbindung, auch als reine Würfel ohne Oktaëderkanten, und unter dem Mikroskope zeigte sich deutlich, daß die Färbung von eingeschlossener oxydierter Mutterlauge herrührte, denn die Krystalle waren ungleichmäßig gefärbt, d. h. an einem und demselben Krystalle konnte man verschiedene Färbungen sehr genau wahrnehmen. Die zuweilen auftretenden Würfel mit abgestumpften Ecken bedeuten keine andere Verbindung, denn bei anderer Gelegenheit erhielt ich das Kaliumcupferrocyanid in farblosen Krystallen, deren Ecken soweit abgestumpft waren, daß

man sie bei nicht genauer Beobachtung ebenso gut für Oktaëder als für Würfel hätte halten können. BOLLEY¹ fand in einer Verkupferungsflüssigkeit, die aus eisenhaltigem Kupfersulfat und Cyankalium dargestellt worden war, nach monatelangem Stehen bei Luftzutritt braune Krystalle, deren Form er nicht genau erkennen konnte und sie für Oktaëder hielt. Sein Analysenresultat stimmt sehr genau auf die Formel: $K_3Cu_2FeCy_7$ (oder: $3KCy.2Cu_2Cy.2FeCy$). Was BOLLEY untersuchte, war nichts anderes als ein durch langes Stehen oxydiertes und teilweise zersetztes $K_2Cu_2FeCy_6$, das, durch den Grad seiner Unreinheit bedingt, zu der irrtümlichen Formel führte. Sein Analysenresultat war folgendes:

K	=	21.03
Cu	=	22.64
Fe	=	10.11
Cy	=	32.98
H ₂ O	=	13.24

BOLLEYS Assistent stellte Versuche an, diesen Körper darzustellen und glaubte auch die Darstellungsweise gefunden zu haben; er erhielt nämlich durch Kochen von Kupfercyanür mit Ferrocyankali ein braunes Pulver, dessen Analyse nach BOLLEYS Ansicht die Identität mit dem in der Verkupferungsflüssigkeit gefundenen Körper ergab. Seine Analyse ergab:

K	= 20.44 gegen 21.03	} Siehe oben!
Cu	= 24.33 gegen 22.64	
Fe	= 10.48 gegen 10.11	

Diese annähernden Zahlen beweisen aber die Identität der beiden fraglichen Körper niemals, da weder Cyan noch Wasser bestimmt wurden. Warum sich BOLLEY mit dem erhaltenen braunen Pulver begnügte, wo er doch diesen Körper zuerst krystallisiert gefunden hatte, darüber giebt er nichts an. Der Irrtum, in den er verfiel, erklärt sich sehr einfach aus folgendem Versuche, den ich anstellte. Ich habe oben angeführt, daß man durch Kochen von Kupfercyanür mit Ferrocyankali den farblosen Körper $K_2Cu_2FeCy_6$ erhält, wenn man vorsichtig und mit reinen Stoffen arbeitet. Da ich vermutete, daß BOLLEYS Assistent nicht mit diesen Umständen rechnete, führte ich den Versuch mit älterem, teilweise zersetztem Kupfercyanür in offener Schale aus, filtrierte heiß vom Rückstand ab und ließ erkalten, wobei ein Niederschlag entstand, den man bei

¹ *Lieb. Ann.* 106, 228.

ungenauer Beobachtung für chokoladebraun halten konnte. Wenn ich diesen Niederschlag analysiert hätte, so würde ich wahrscheinlich ein dem BOLLEYSchen ähnliches Resultat gefunden haben. Allein das Mikroskop zeigte, daß der Niederschlag aus farblosen und braunen Krystallen bestand, der Form nach nichts anderes als Kaliumcupro- und Kaliumcupriferrocyanid. Es ist unzweifelhaft, daß BOLLEYS Assistent diese Mischung erhielt und analysierte.

WYRUBOWS Angaben sind nur eine schlechte Bestätigung für BOLLEYS Ansicht, denn er hat sich jedenfalls nur oberflächlich mit seinem $K_3Cu_2FeCy_6$ beschäftigt, was man schon aus seinem Analysenresultat sieht:

Er berechnet:	Und findet:
Cy = 27.68	—
Fe = 9.96	9.90
Cu = 22.41	22.10
K = 20.77	19.60
H ₂ O = 19.18	—

WYRUBOW hat übrigens, ohne einen Grund dafür anzugeben, die von BOLLEY angegebene Formel $K_3Cu_2FeCy_7$ in $K_3Cu_2FeCy_6$ umgeändert, indem er diese Verbindung als Ferrocyanwasserstoffsäurederivat bezeichnen will. Nach seiner Formel müßte der Ferrocyanrest fünfwertig sein, was der allgemein anerkannten Thatsache widerspricht. Sein Analysenresultat ist aber auch für seine Formel nicht beweiskräftig, denn er bestimmt weder das Wasser noch das Cyan, auf welch letzteres es gerade besonders ankommt, wenn er BOLLEYS Formel verbessern wollte.

Aus dem angeführten geht auf das bestimmteste hervor, daß ein Körper von der Zusammensetzung $K_3Cu_2FeCy_7$ nicht dargestellt wurde, und daß in den Fällen, wo dies von Autoren behauptet wird, ein Irrtum insofern vorlag, als die betreffenden unreines Kaliumcuproferrocyanid vor sich hatten.

Das Kaliumcupriferrocyanid konnte ich nicht rein erhalten, da unter allen Bedingungen zu gleicher Zeit das Cuprosalz entsteht. Aus der Mutterlauge des Cuprosalzes läßt sich nicht wie bei der Natriumverbindung das Cuprisalz darstellen, da sowohl durch starke als auch durch schwache Oxydationsmittel die Lauge zerstört wird.

Durch Kochen von Ferrocyankupfer mit Ferrocyankalium entsteht ebenfalls nebenbei das Cuprosalz in beträchtlicher Menge und durch öfteres Aufkochen der gemischten Krystalle in der Mutterlauge bewirkt man nur das Gegenteil als wie bei der Natriumverbindung,

indem sich das Cuprisalz dabei zersetzt, während das Cuprosalz wieder auskrystallisiert und nach dem Kochen in relativ größerer Menge vorhanden ist als vorher.

Ich versuchte die Darstellung des Cuprisalzes auch durch Umsetzung, indem ich die Mutterlauge des Baryumcupriferrocyanids mit Kaliumsulfat und Kaliumoxalat in der Wärme fällte und rasch filtrierte. Im Filtrate erhielt ich eine rotbraune Krystallmasse; allein die Krystalle sind nicht so scharf ausgebildet, als dafs man ihre Form genau bestimmen könnte. Ich halte sie für quadratische Prismen. Aber auch dieses Präparat enthält soviel Cuprosalz, dafs man nur schlechte Analysenresultate erhalten kann.

Das von SCHULZ beschriebene amorphe $K_2CuFeCy_6$ läfst sich nach seiner Darstellungsweise nicht rein erhalten, weil sich immer die schon genannten krystallisierten Verbindungen bilden, die sich aus dem amorphen Niederschlag nicht entfernen lassen. SCHULZ hat diese krystallisierten Körper übersehen, was bei ihrer geringen Gröfse sehr leicht möglich war. Wahrscheinlich hat er auch seinen Niederschlag nicht genügend ausgewaschen, weshalb er einen so hohen Kaligehalt erreichte, der zufällig auf die Formel $K_2CuFeCy_6$ stimmte. In der That sind die nach seiner Methode dargestellten Niederschläge, wenn man sie mit kaltem Wasser gut auswäscht, bei weitem nicht so kalihaltig, als dafs sie der Zusammensetzung $K_2CuFeCy_6$ mit einem Gehalt von 22% Kalium entsprächen. Zwei nach der Vorschrift von SCHULZ dargestellte Präparate enthielten 14.83 und 12.81% Kalium, wovon jedenfalls ein grofser Teil auf die krystallisierten Körper trifft. Man hat es jedenfalls hier mit einem kalihaltigen Ferrocyankupfer zu thun.

Ammoniumcuproferrocyanid. $(NH_4)_2Cu_2FeCy_6$.

Diesen Körper erhält man, wenn man reines Kupfercyanür mit reiner Ferrocyanammoniumlösung im Wasserstoffstrom unter Zusatz von wenig neutralem schwefligsauren Ammonium kocht, möglichst rasch und heifs filtriert und das Filtrat im Wasserstoffstrom erkalten läfst, als kleine, farblose, sechsseitige Prismen. Auf dem Filter gesammelt dürfen die Krystalle nicht mit Wasser gewaschen werden, da sie sich sofort bläulich färben, sondern müssen rasch abgesaugt und zwischen Filtrierpapier abgeprefst noch in feuchtem Zustande sofort zur Analyse verwendet werden. Schon nach wenigen Stunden werden sie an der Luft sowohl als im Vakuum und in einer Wasser-

stoffatmosphäre zersetzt, indem sie Blausäure abgeben und unter Zerfall rot werden.

Die Analyse führte ich nach der von FRESSENIUS angegebenen Methode aus: Von der frisch dargestellten und zwischen Filtrierpapier abgepressten Verbindung gab ich eine ungewogene Menge in Silbernitratlösung und erwärmte gelinde. Bei dieser Operation gehen Kupfer, Eisen und Ammon in Lösung und Cyan wird vom Silber gebunden. Nach völliger Umsetzung der Substanz, die sich leicht daran erkennen läßt, daß das gebildete Cyansilber sich zu Boden setzt und zusammenballt, gab ich einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zu und erwärmte gelinde weiter, bis das Cyansilber völlig weiß geworden war. Alsdann sammelte ich den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wusch mit destilliertem Wasser aus und brachte den Niederschlag samt Filter in einen gewogenen Porzellantiegel, den ich am Gebläse bis zur Gewichtskonstanz glühte. Das so entstandene Silber brachte ich zur Wägung und berechnete daraus das Cyan.

Im Filtrat von Cyansilber entfernte ich durch Chlornatrium das überschüssige Silbernitrat und destillierte auf Zusatz von Ätznatron das Ammoniak ab. Dasselbe wurde in $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure aufgefangen und durch Titrieren bestimmt.

Der Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure in Lösung gebracht und mit Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid gefällt und als Sulfür zur Wägung gebracht.

Im Filtrat des Schwefelkupfers wurde das Eisen mit Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniak gefällt als Oxyd zur Wägung gebracht.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

Eine ungewogene Substanzmenge auf die angegebene Art zerlegt, ergab:

I.	1.4597 g Silber	entsprechend	0.3514 g Cyan,
	0.3584 g Cu_2S	„	0.2861 g Kupfer,
	0.1774 g Fe_2O_3	„	0.1242 g Eisen.

Das in der angewendeten Menge enthaltene Ammoniak neutralisierte 24.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure entsprechend 0,0867 g NH_4 .

II.	1.1012 g Silber	entsprechend	0.2651 g Cyan,
	0.2672 g Cu_2S	„	0.2133 g Kupfer,
	0.1333 g Fe_2O_3	„	0.0933 g Eisen.

Durch das erhaltene Ammoniak wurden neutralisiert 17.2 ccm Schwefelsäure entsprechend 0.0630 g NH_4 .

Aus diesen durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet sich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz wie folgt:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
NH ₄ =	10.22	9.92	9.61
Cy =	41.47	41.77	41.64
Cu =	33.72	33.61	33.80
Fe =	14.64	14.70	14.95

Das Ammoniumcuproferrocyanid ist, wie schon aus dem Gesagten hervorgeht, eine sehr unbeständige Verbindung. In der Mutterlauge halten sich die Krystalle tagelang unzersetzt, wenn sie vor der oxydierenden Einwirkung der Luft geschützt sind, in Wasser dagegen verlieren sie, ohne sich zu lösen, sehr schnell ihre Krystallform. An der Luft werden sie hochrot bis violettrot und zertallen dabei ebenfalls in eine amorphe Substanz. Durch verdünnte Säuren und Alkalien werden sie sofort zersetzt.

Das Ammoniumcuproferrocyanid läßt sich auch durch Umsetzung erhalten, wenn man die Mutterlauge des Natriumcuproferrocyanids mit Ammoniumnitrat versetzt. Es entsteht dabei ein weißer, krystallinischer Niederschlag von (NH₄)₂Cu₂FeCy₆. Die so erhaltenen Krystalle sind sehr scharf ausgebildet, zerfallen aber sehr schnell, so daß man auf diese Art nur ein unreines Präparat erhält.

Ammoniumcupriferrocyanid. (NH₄)₂CuFeCy₆.

Bei dem Versuche, das Ammoniumcuproferrocyanid darzustellen erhielt SCHULZ das Cuprisalz. Er löste Ferrocyan kupfer in Cyanammonium, und beim Eindampfen dieser Lösung erhielt er eine rote, krystallinische Masse. Auf diese Art entsteht zunächst das Cuprosalz, das sich aber an der Luft rasch oxydiert und beim Eindampfen der Lösung neben amorphen Substanzen einen nur schlecht ausgebildeten krystallinischen Körper giebt, von dem sich nicht konstatieren läßt, was er ist, weil er sich von dem gleichzeitig gebildeten amorphen Niederschlag nicht isolieren läßt. Die Analyse, die SCHULZ ausführte, beweist, daß er eine sehr unreine Substanz in Händen hatte.

Rein krystallinisch erhält man das Ammoniumcupriferrocyanid nur durch Kochen von Ferrocyan kupfer mit Ferrocyan ammoniumlösung. Die so entstandene Lösung muß so rasch und heiß als möglich filtriert werden, da sich die Krystalle schon zum größten Teile in der heißen Lauge abscheiden. Unter dem Mikroskope kann

man eine deutliche reine Krystallmasse erkennen, aus braunroten Würfeln bestehend.

Die mit Wasser gewaschenen Krystalle trocknete ich im Vakuum über Schwefelsäure. Allein die Analyse der getrockneten Verbindung gab keine guten Resultate, woraus man schliessen kann, daß die Verbindung zersetzlich ist, wenn auch nicht in so hohem Grade, als die entsprechende Cuproverbindung. Zu den unten angegebenen Analysen habe ich die Substanz in feuchtem Zustande verwendet, und zwar ungewogene Mengen. Die Analyse selbst führte ich, wie beim Cuprosalz beschrieben, aus. Sie ergab folgendes:

I. Eine kleine Menge der mit Wasser gewaschenen Krystalle, mit Silbernitratlösung zersetzt, gab nach dem Glühen des dabei entstandenen Cyansilbers 0.6504 g Silber; das bei der Destillation entstandene Ammoniak neutralisierte 10.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure, entsprechend 0.0367 g NH_4 ; ferner ergaben sich 0.0783 g Cu_2S , entsprechend 0.0625 g Kupfer und 0.0816 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.0571 g Eisen. Die erhaltenen 0.6504 g Silber entsprechen 0.1566 g Cyan.

II. Auf dieselbe Weise erhielt ich:

0.7940 g Silber	entsprechend	0.1911 g Cyan,
0.0982 g Cu_2S	„	0.0782 g Kupfer,
0.0990 g Fe_2O_3	„	0.0693 g Eisen.

Das erhaltene Ammoniak neutralisierte 12.6 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0.0453 g NH_4 . Aus diesen Analysenresultaten ergeben sich folgende Prozentzahlen:

		Gefunden:		Berechnet:
		I.	II.	
Cy	=	50.03	49.78	50.11
NH_4	=	11.75	11.80	11.57
Cu	=	19.97	20.37	20.33
Fe	=	18.24	18.05	17.99

Die Eigenschaften dieses Körpers sind dieselben, wie die der analogen Natriumverbindung, nur ist die Zersetzlichkeit des Ammoniumsalzes eine gröfsere.

Magnesiumcuproferrocyanid. $\text{MgCu}_2\text{FeCy}_6$.

Das Magnesiumcuproferrocyanid stellte ich durch Kochen von Kupfercyanür mit Ferrocyanmagnesium dar. Zur Vermeidung von Oxydationserscheinungen nimmt man das Kochen in einer Wasserstoffatmosphäre vor. Nach dem Filtrieren, das möglichst rasch geschehen muß, läßt man im Wasserstoffstrom erkalten und auskrystallisieren. So erhält man sehr schön ausgebildete, farblose,

sechsseitige Prismen, die sich sehr fest an die Wand des Gefäßes ansetzen. Will man die Krystalle zur Analyse verwenden, so darf man sie nicht lange in der Mutterlauge lassen, denn bei längerem Stehen verlieren sie ihre krystallinische Struktur vollständig. Zwischen Filtrierpapier abgepresst, und einige Stunden im Vakuum getrocknet, sind sie zur Analyse verwendbar. Läßt man sie in trockenem Zustande zu lange im Exsiccator oder in der Luft liegen, so färben sie sich bräunlich und zerfallen. Es ist diese Verbindung bedeutend unbeständiger, als die analoge Natrium- und Kaliumverbindung. Hat man zur Darstellung nicht ganz reines Kupfercyanür verwendet, so erhält man gelbe Krystalle, welche teilweise oxydiert sind; auch erhält man dann leicht Krystalle von MgCuFeCy_6 . Aus diesem Grunde ist bei der Darstellung dieses Salzes ein Zusatz von wenig neutralem, schwefligsaurem Magnesium sehr von Vorteil.

Die Analyse führte ich wie beim Natriumcuproferrocyanid aus. Sie ergab folgendes Resultat:

I. 0.4824 g gaben bei der Verbrennung 0.2820 g CO_2 und 0.0920 g Wasser; 0.6283 g mit Schwefelsäure abgeraucht etc. lieferten 0.2222 g Cu_2S , 0.1113 g Fe_2O_3 und 0.1579 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

II. 0.6377 g gaben bei der Verbrennung 0.3702 g CO_2 und 0.1240 g Wasser; 0.5835 g mit Schwefelsäure abgeraucht etc. gaben 0.2071 g Cu_2S , 0.1016 g Fe_2O_3 und 0.1489 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

Aus diesen Analysenresultaten berechnen sich folgende Prozentzahlen:

	I.	II.
Mg =	5.43	5.52
Cu =	28.22	28.31
Fe =	12.40	12.19
Cy =	34.54	34.30
H_2O =	19.07	19.44

Auf wasserfreie Substanz berechnet ergibt sich:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Mg =	6.70	6.85	6.62
Cu =	34.84	35.16	34.91
Fe =	15.30	15.13	15.44
Cy =	42.68	42.55	43.02

Wie beim $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ kann man auch beim $\text{MgCu}_2\text{FeCy}_6$ eine teilweise Krystallisation in Oktaëderform beobachten, aber auch hier kann man die Oktaëder nicht ohne Beimischung von Prismen erhalten, während man die Prismen leicht ohne Beimischung von Oktaëdern erhalten kann.

Es ist mir auch beim Magnesiumsalz nicht gelungen, die Bedingungen genau festzustellen, unter welchen die Bildung von Oktaëdern so bevorzugt ist, daß sie rein erhalten werden können, d. h. frei von Prismen. Soweit ich aber Versuche anstellen konnte, scheint bei größerer Konzentration der Mutterlauge die Oktaëderbildung bevorzugt zu sein, während von einer gewissen Konzentration an nur noch Prismen gebildet werden. Durch längeres Kochen von Kupfercyanür mit Ferrocyannatrium, resp. Ferrocyanmagnesium, wird aber allem Anschein nach nur eine Konzentration erzielt, bei der sich nur Prismen ausscheiden, während bei kurzem Erhitzen des Gemisches bis nahe zur Siedetemperatur eine höhere Konzentration bewirkt wird. Für diese Ansicht spricht auch die schon beim Natriumsalze erwähnte Thatsache, daß Kupfercyanür in heißer Ferrocyannatriumlösung sich löst, beim Kochen dieser Lösung aber teilweise wieder abgeschieden wird. Vor dem Kochen erhält man größtenteils Oktaëder neben Prismen, nach dem Kochen und dem damit verbundenen Abscheiden von Kupfercyanür nur noch Prismen. Allein, so viel ich beobachten konnte, ist im Falle der größeren Konzentration die Bildung der Oktaëder eben nur bevorzugt, während dabei die Bildung von Prismen in kleiner Menge nie vollkommen ausgeschlossen ist.

Magnesiumcupriferrocyanid. MgCuFeCy_6 .

Diese Verbindung ist auf sehr einfache Weise zu erhalten. Kocht man reines alkalifreies Ferrocyankupfer mit Ferrocyanmagnesiumlösung, so erhält man im Filtrate beim Erkalten violettbraune Krystalle, die dieselbe Form haben wie die analoge Natriumverbindung, nur etwas kleiner. Unter dem Mikroskop sehen sie braun aus mit einem geringen Stiche ins violette, nach dem Trocknen stellen sie ein violettbraunes Krystallpulver dar.

Die Krystalle sammelte ich auf einem Filter, wusch mit Wasser aus und trocknete sie im Vakuum über Schwefelsäure, bis sie lufttrocken waren, denn ein Trocknen bis zur Gewichtskonstanz ist aus demselben Grunde nicht ausführbar, den ich schon bei den beschriebenen Körpern angab. Es hat die Wasserbestimmung also auch hier nur einen relativen Wert.

Die Analyse wurde wie beim Kuprosalz ausgeführt und ergab folgende Resultate:

I. 0.3846 g gaben bei der Verbrennung: 0.1887 g CO_2 und 0.1703 g Wasser; 0.4722 g gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure etc.: 0.0703 g Cu_2S , 0.0707 g Fe_2O_3 und 0.0958 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

II. 0.2495 g gaben bei der Verbrennung: 0.1223 g CO_2 und 0.1110 g Wasser; 0.5024 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht etc.: 0.0750 g Cu_2S , 0.0758 g Fe_2O_3 und 0.1022 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Aus diesen Analysenzahlen erhält man folgende Prozentzahlen:

	I.	II.
Mg =	4.39	4.39
Cu =	11.88	11.92
Fe =	10.42	10.56
Cy =	28.99	28.97
H_2O =	44.28	44.49

Auf wasserfreie Substanz berechnet ergibt sich:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Mg =	7.88	7.91	8.02
Cu =	21.32	21.47	21.15
Fe =	18.70	19.03	18.71
Cy =	52.03	52.19	52.12

Das Magnesiumcupriferrocyanid hat im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das Natriumsalz, nur ist es leichter zersetzlich.

Calciumcupriferrocyanid. CaCuFeCy_6 .

Durch Kochen von Ferrocyan kupfer mit Ferrocyan calcium erhält man das Calciumcupriferrocyanid, das sich schon in der Siedehitze an der Oberfläche der Mutterlauge teilweise in einer dünnen Krystallhaut abscheidet. Es muß deshalb die Lösung von dem amorphen Rückstand möglichst heiß abfiltriert werden, wobei immer noch ein großer Teil auf dem Filter schon auskrystallisiert, wenn man auch einen Heißwassertrichter verwendet.

Im Filtrate scheiden sich sofort mikroskopisch kleine, braune, quadratische Prismen ab, die in Form und Farbe von der analogen Natriumverbindung unter dem Mikroskop nicht unterschieden werden können. Genau dieselben Krystalle finden sich bei der noch zu beschreibenden Strontium- und Baryumverbindung. Das Absaugen der Krystalle muß vor dem Erkalten der Mutterlauge geschehen, da man sonst ein durch auskrystallisiertes Calciumferrocyanid verunreinigtes Präparat erhält. Dasselbe gilt in erhöhtem Maße für das Strontium- und Baryum-Cupriferrocyanid. Die mit Wasser gewaschenen Krystalle wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die bei den analogen Natrium- und Magnesiumsalzen angewendete Analysenmethode läßt sich beim Calciumsalz nicht ver-

wenden, da das beim Abrauchen mit Schwefelsäure entstehende Calciumsulfat durch seine teilweise Unlöslichkeit stört. Ich verwendete daher hier wie bei den folgenden Verbindungen die schon beim Ammoniumsalz angegebene Methode von FRESSENIUS. Eine kleine Menge des Salzes, mit Silbernitratlösung erwärmt, zersetzt sich, wie beim Ammoniumsalz beschrieben, in Cyansilber, während die übrigen Elemente in Lösung gehen. Im Filtrat von Cyansilber wurde das überschüssige Silbernitrat mit Chlornatrium entfernt und das Kupfer als Sulfid gefällt. Im Filtrate davon wurde nach Oxydation mit Salpetersäure Eisen und Calcium durch Kochen mit Natriumacetat getrennt, Eisen nach dem Lösen des dabei entstandenen Niederschlages in Salzsäure durch Ammoniak gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht, Calcium mit Ammoniumoxalat gefällt als Oxyd gewogen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.	0.8467 g Silber entsprechend	0.2038 g Cyan,
	0.1040 g Cu_2S	„ 0.0830 g Kupfer,
	0.1044 g Fe_2O_3	„ 0.0731 g Eisen,
	0.0735 g CaO	„ 0.0525 g Calcium.
II.	0.5907 g Silber entsprechend	0.1422 g Cyan,
	0.0718 g Cu_2S	„ 0.0573 g Kupfer,
	0.0720 g Fe_2O_3	„ 0.0504 g Eisen,
	0.0518 g CaO	„ 0.0370 g Calcium.

Aus diesen durch die Analyse festgestellten Zahlen ergeben sich folgende Prozentzahlen:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Ca =	12.73	12.90	12.69
Cu =	20.13	19.97	20.08
Fe =	17.72	17.57	17.76
Cy =	49.41	49.56	49.47

Das Calciumcuproferrocyanid sowohl als die analoge Strontium- und Baryumverbindung kann man durch Kochen von Kupfercyanür mit den betreffenden Ferrocyaniden erhalten. Sie krystallisieren alle drei in farblosen sechsseitigen Prismen, die äußerlich nicht von einander unterscheidbar sind. Allein die Reindarstellung dieser Salze gelingt deshalb nicht, weil unter allen Bedingungen aus der Mutterlauge zu gleicher Zeit das einfache Ferrocyanid mit auskrystallisiert. Die entsprechenden Cuprisalze lassen sich nur deshalb rein erhalten, weil sie schon in der Hitze auskrystallisieren. Anders verhalten sich die Cuprosalze. Sie krystallisieren erst aus der abgekühlten Mutterlauge, wobei auch das Ferrocyanid wegen seiner

geringen Löslichkeit auskrystallisiert. Ein Überschufs des einfachen Ferrocyanids ist aber nicht zu umgehen, da die Cuproferrocyanide in Wasser nicht löslich sind, aufser in Gegenwart der einfachen Ferrocyanide.

Strontiumcupriferrocyanid. SrCuFeCy_6 .

Es entsteht beim Kochen von Ferrocyan-
kupfer mit Ferrocyanstrontium, hat dieselbe Krystallform und dieselbe braune Farbe wie das Calciumsalz. Die Analyse wurde wie beim Calciumsalz ausgeführt und ergab folgende Resultate:

I.	0.9816 g Silber	entsprechend	0.2363 g Cyan,
	0.1189 g Cu_2S	„	0.0949 g Kupfer,
	0.1214 g Fe_2O_3	„	0.0850 g Eisen,
	0.1559 g SrO	„	0.1318 g Strontium.
II.	0.8436 g Silber	entsprechend	0.2031 g Cyan,
	0.1041 g Cu_2S	„	0.0832 g Kupfer,
	0.1047 g Fe_2O_3	„	0.0733 g Eisen,
	0.1353 g SrO	„	0.1144 g Strontium.

Aus diesen Analysenresultaten berechnen sich die Prozentzahlen:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Sr =	24.05	24.14	24.11
Cu =	17.32	17.55	17.45
Fe =	15.51	15.46	15.44
Cy =	43.12	42.85	43.00

Baryumcupriferrocyanid. BaCuFeCy_6 .

Die Darstellung ist wie beim Calciumsalz, das Aussehen und die Krystallform wie die der analogen Natrium- und Calciumverbindung. Die Analyse führte ich wie beim Calciumsalz aus, nur dafs ich Baryum als Sulfat zur Wägung brachte.

Die Analysenresultate sind folgende:

I.	0.6563 g Silber	entsprechend	0.1580 g Cyan,
	0.0799 g Cu_2S	„	0.0638 g Kupfer,
	0.0813 g Fe_2O_3	„	0.0569 g Eisen,
	0.2337 g BaSO_4	„	0.1374 g Baryum.
II.	0.7510 g Silber	entsprechend	0.1808 g Cyan.
	0.0923 g Cu_2S	„	0.0737 g Kupfer,
	0.0907 g Fe_2O_3	„	0.0635 g Eisen,
	0.2662 g BaSO_4	„	0.1565 g Baryum.

Die daraus sich ergebenden Prozentzahlen sind:

		Gefunden:		Berechnet:
		I.	II.	
Ba	=	33.02	32.98	33.23
Cu	=	15.31	15.53	15.35
Fe	=	13.67	13.38	13.58
Cy	=	37.98	38.10	37.84

Außer den Alkalien und Erdalkalien auch andere Elemente in ähnliche Verbindungen einzuführen ist nicht möglich, da die einfachen Ferrocyanide der Schwermetalle in Wasser unlöslich sind.

Ferrocyanakupferammoniak. $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 8\text{NH}_3$.

Von BUNSEN¹ und von MONTHIERS² wird eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ beschrieben, welche man sehr leicht erhalten kann, wenn man Cuprisalze in überschüssigem Ammoniak löst und eine Lösung von Ferrocyanammonium oder Ferrocyankalium in Wasser hinzufügt. Bei Anwendung konz. Lösungen erhält man sofort einen hellbraunen Niederschlag; verdünnte Lösungen liefern denselben erst bei längerem Stehen, wobei er sich sehr fest an die Wandung des Glasgefäßes ansetzt. Die krystallinische Struktur dieser Körper wurde schon von BUNSEN erkannt, ich konnte nur konstatieren, daß es braungelbe, gut ausgebildete Nadeln sind, vorausgesetzt, daß sie in der Kälte entstanden sind. Wenn nämlich die Mutterlauge gekocht worden ist, so scheidet sich dieser Körper wohl krystallinisch, aber ohne deutliche Krystallform ab. An trockener Luft ist diese Verbindung ziemlich beständig.

Das $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ löst sich, wie schon MONTHIERS angiebt, in Ammoniak, allein aus dieser Lösung erhielt ich keine Krystalle; nur durch Verdünnen mit Wasser wurde der hellbraune Körper wieder abgeschieden.

MONTHIERS beobachtete, daß das $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ in feuchtem Zustande Ammoniak absorbierte und in einen amorphen Körper von grüner Farbe überging; ebenso feuchtes Ferrocyan kupfer. Er hielt den grünen Körper für ein Ferrocyan kupfer mit 8NH_3 , konnte aber den Beweis dafür nicht erbringen, da sich derselbe, sobald er aus der Ammoniakatmosphäre an die Luft kam, sofort wieder zersetzte.

Schon beim Lösen von Ferrocyan kupfer in konz. wässerigem Ammoniak fand ich, daß ein geringer Niederschlag eines grünen mikrokrySTALLINISCHEN Körpers entstand, der aber nicht rein war.

¹ Pogg. Ann. 34, 134.

² Jahresber. (1847), 48.

Löst man dagegen Kupferchlorid in möglichst konz. Ammoniak, so daß letzteres in großem Überschufs vorhanden ist, filtriert die Lösung und giebt eine klare Lösung von Ferrocyanammonium in konz. Ammoniak hinzu, und zwar etwas weniger Ferrocyanammonium, als zur Umsetzung des in Lösung befindlichen Kupferchlorids in Ferrocyan kupfer nötig ist, so geht die blaue Lösung in dunkelgrün über und im Laufe von einigen Stunden erhält man eine sehr schöne Krystallisation von schwarzen, glänzenden Prismen, die im durchfallenden Lichte smaragdgrün sind und mit bloßem Auge schon erkannt werden können.

In der Mutterlauge sowie in konz. Ammoniak sind diese Krystalle haltbar, da sie sich nur schwer in Ammoniak auflösen, ebenso sind sie in wasserfreiem Alkohol kurze Zeit unveränderlich, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird.

Wenn man die Krystalle aus der Mutterlauge herausnimmt, überziehen sie sich in einigen Minuten mit einer braunen Schicht von Ferrocyan kupfer. An der Luft und in Wasser zerfallen sie sehr rasch in Ammoniak, Ferrocyan kupfer und $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 4\text{NH}_3$. Gießt man die ammoniakalische Lösung auf Filtrierpapier und läßt einen Luftstrom darüberstreichen, so wird der blaugrüne Fleck fast momentan braunrot.

Ebenso werden die Krystalle durch verdünnte Säuren sofort in Ferrocyan kupfer und das Ammoniumsalz der zugesetzten Säure verwandelt. Dampft man dagegen die Krystalle mit etwas Mutterlauge auf dem Dampfbade ab, so entsteht neben amorphen Substanzen Ammoniumcupriferrocyanid in verhältnismäßig großen, aber schlecht ausgebildeten Krystallen.

Daß dieser grüne krystallisierte Körper ein Ferrocyan kupfer mit mehr als vier Ammoniak ist, geht aus seinen Eigenschaften und seinen Zersetzungsprodukten ohne weiteres hervor, so daß nur der Ammoniakgehalt festgestellt werden mußte. Allein bei der großen Zersetzlichkeit dieser Verbindung, die nicht zuläßt, das Salz in trockenem Zustande zu erhalten, mußte eine vollständige Analyse mit ungewogenen Substanzmengen vorgenommen werden, die allerdings ziemlich viele Schwierigkeiten bietet. Mit Silbernitrat kann sich dieser Körper nicht glatt umsetzen, wegen des frei werdenden Ammoniaks und auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure erleidet man Verluste von Cyan. Da es aber absolut nötig ist, von einer in Verwendung genommenen Substanzmenge alle Elemente quantitativ zu bestimmen, so führte ich die Analyse in folgender Weise aus:

Die Krystalle wurden mit konz. Ammoniak gewaschen und dann mehrmals mit wasserfreiem Alkohol zur Entfernung des anhängenden Ammoniaks abgespült. Eine kleine Menge davon gab ich in einen 300 ccm fassenden Glaskolben, in dem sich 100 ccm kaltes, destilliertes Wasser befanden. Zu dieser Mischung gab ich ein kleines Streifchen blaues Lackmuspapier und liefs aus einem Scheidetrichter verdünnte Salpetersäure zutropfen. Unter Umschwenken beobachtete ich genau, dafs die Flüssigkeit immer schwach sauer blieb, bis die zugegebenen Krystalle in ein hellbraunes, fein verteiltes Pulver zerfallen waren. Alsdann erwärmte ich das Ganze gelinde unter Zutropfenlassen von Salpetersäure und steter Beobachtung, dafs die Flüssigkeit schwach sauer blieb, bis der Niederschlag rotbraun geworden war und das Lackmuspapier keine Neigung mehr anzeigte, ins Blaue überzugehen, d. h. bis von der Salpetersäure alles Ammoniak aufgenommen und nur noch ungelöstes Ferrocyan kupfer vorhanden war.

Zu dem im Ammoniumnitrat fein verteilten Ferrocyan kupfer gab ich Silbernitrat im Überschufs und verfuhr im weiteren wie bei der Analyse des Ammoniumkupferferrocyanids.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 1.4592 g Silber entsprechend 0.3513 g Cyan
(das abdestillierte Ammoniak verbrauchte 87.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure, entsprechend 0.2970 g NH_3),
0.3563 g Cu_2S entsprechend 0.2844 g Kupfer,
0.1827 g Fe_2O_3 „ 0.1279 g Eisen.
- II. 1.2185 g Silber entsprechend 0.2933 g Cyan
(das abdestillierte Ammoniak verbrauchte 73.8 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0.2510 g NH_3),
0.3016 g Cu_2S entsprechend 0.2407 g Kupfer,
0.1571 g Fe_2O_3 „ 0.1100 g Eisen.

Die aus der Analyse erhaltenen Verhältniszahlen sind also folgende:

	I.	II.
Cu =	0.2844	0.2407
Fe =	0.1279	0.1100
Cy =	0.3513	0.2933
NH_3 =	0.2970	0.2510

Daraus berechnen sich folgende Prozentzahlen:

	Gefunden:		Theoretisch berechnet:
	I.	II.	
Cu =	26.82	26.90	26.68
Fe =	12.06	12.29	11.80
Cy =	33.13	32.77	32.87
NH_3 =	27.99	28.04	28.65

Eine dem Ferrokupferammoniak analoge Ferricyanverbindung konnte ich nicht erhalten. Versetzt man eine Lösung von Kupferchlorid in konz. Ammoniak mit einer Lösung von Ferricyankali in konz. Ammoniak, so erhält man nach längerem Stehenlassen dieser Mischung wohl einen krystallisierten Körper, allein infolge seiner wechselnden Zusammensetzung läßt sich nicht konstatieren, was es ist. Man erhält auf die angegebene Weise kleine, sehr gut ausgebildete, lange, rechteckige Blättchen von brauner Farbe, die meistens sternförmig gruppiert sind. Wahrscheinlich sind diese Krystalle ein Kupferferrocyanid, indem sich beim Stehen in der ammoniakalischen Lösung ein Teil des Ferricyanrestes reduziert. Es liegt nahe, daß es $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ ist, weil es luftbeständig ist. Infolge der Unreinheit des Präparates läßt sich durch die Analyse ein direkter Beweis hierfür nicht erbringen.

Versuche, ein dem Cupriferrocyanidammoniak analoges Cuprosalz darzustellen, mißlangen wegen der leichten Zersetzlichkeit der hierbei erhaltenen krystallisierten Verbindungen. So erhält man aus ammoniakalischer Kupferchlorürlösung mit ammoniakalischer Ferrocyanammoniumlösung feine, grünlichweiße, mikroskopisch kleine Nadeln. Dieselben erhält man auch aus $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ durch Behandeln mit konz. Ammoniak. Sie lassen sich nicht rein und unzersetzt zur Analyse bringen.

Ebenso gelang es mir nicht, statt der Metalle organische Basen in den Rest $= \text{CuFeCy}_6$ und $= \text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ einzuführen, da schon die einfachen Ferrocyanide, wie z. B. Anilin-, Phenylhydrazin- und Pyridin-Ferrocyanid in heißem Wasser oder bei längerem Stehen in kaltem Wasser sich vollständig zersetzen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Anfang Sommersemester 1893 bis zum Schlusse des Sommersemesters 1894 in der chemischen Abteilung des technologischen Instituts zu Würzburg ausgeführt.

Zum Schlusse möchte ich hier meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. MEDICUS für seine mir jederzeit bereitwilligst erwiesene Unterstützung meinen innigsten Dank aussprechen.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1895.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über gewisse aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmäßigkeiten, von KONSTANTIN THADDÉEPP. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 195—202.)

Senkrecht aufgehängte Metallstangen von gleichem Durchmesser werden durch geeignetes Erhitzen am unteren Ende geschmolzen und das Gewicht des abfallenden Tropfens als Mittelwert bestimmt. Es ergibt sich mit annähernder Genauigkeit, daß das Gewicht der Tropfen umgekehrt proportional ist dem Atomgewicht des betreffenden Metalles, d. h. nur bei solchen Metallen, die eine gleiche Anzahl Atome im Molekül haben. Man hat es hier also wohl jedenfalls mit Beziehungen zum Molekulargewicht zu thun, was auch aus den Versuchen von QUINCKE mit Tropfen geschmolzener Salze hervorgeht, nach welchen Verbindungen gleicher Konstitution gleiche Produkte aus dem Gewichte des Tropfens und dem Molekulargewicht ergeben. Auch im übrigen findet Verf. Übereinstimmung seiner Versuche mit denen von QUINCKE (*Pogg. Ann.* 134, 356; 135, 621; 138, 141) und im allgemeinen mit denen von DUPRÉ (*Ann. Chim. Phys.* 9, 328).

E. Thiele.

Weitere Studien über Molekularkraft, von WILLIAM SUTHERLAND. (*Phil. Mag.* 39, 1—46.)

Über die Verflüssigung der Gase, von C. OLZEWSKI. (*Phil. Mag.* 39, 187—212.)

Verf. giebt eine ausführliche Zusammenstellung seiner seit 1883 veröffentlichten Arbeiten.

E. Thiele.

Einfluß der relativen Volume von Flüssigkeit und Dampf auf den Dampfdruck einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur, von SYDNEY JOUNG. (*Phil. Mag.* 38, 569—572.)

Verf. zeigt an der Hand einer Reihe von Bestimmungen mit Isopentan, daß die Ergebnisse BATELLIS (*Phil. Mag.* 34) nicht richtig sind. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur ist unabhängig von dem relativen Volumen von Flüssigkeit und Dampf.

E. Thiele.

Der osmotische Druck vom Gesichtspunkt der chemischen Theorie der Lösungen, von A. JAKOWSKIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 428—432.)

Enthält unter einem anderen Titel die Resultate, über welche schon früher referiert wurde (*Diese Zeitschr.* 6, 328; *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 539). Hier wie dort ist das Schlufsresumé das folgende: „Dieserart erscheint das Fundamentalgesetz der Lösungen — das Gesetz vom osmotischen Druck — als eine Folge chemischer Anschauungen über die Natur der Lösungen.“

Walden.

Über die Dissoziationsspannung des Palladiumwasserstoffes, von A. KRAKAU.

(*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1894] 398—400.)

Bei seinen Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen des Palladiumhydrürs (vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 380) hatte der Verf. im Gange der Leitfähigkeit eine Abnormität gefunden, wenn der Gehalt des Wasserstoffes gering war; um dieses abweichende Verhalten aufzuklären, hat nun der Verf. eingehend die Spannung des Wasserstoffes gerade bei kleinen Gehalten desselben im Pd und bei zwei Temperaturen, 20 und 140°, untersucht. Es ergab sich, daß die Spannung des sich ausscheidenden Wasserstoffes mit dem Gehalt variiert, und zwar proportional diesem Gehalt ansteigt, also dem HENRY-DALTONschen Gesetz folgt. Es erweist sich daher ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen den Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Palladiumwasserstoffes und den Spannungsgrößen des aus demselben sich ausscheidenden Wasserstoffes; es muß angenommen werden, daß das Palladiumhydrür — wenn es weniger als 30—40 Vol. Wasserstoff enthält — die Eigenschaften einer Lösung aufweist und erst bei weiterer Absorption des Wasserstoffes sich wie eine bestimmte chemische Verbindung verhält, wobei die Tension des sich ausscheidenden Wasserstoffes nicht von seinem Gehalt abhängt und der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit geradlinig ist.

In Anknüpfung hieran weist N. BEKETOFF darauf hin, daß aus diesen Versuchen eine interessante Bedingung für das Auftreten von Chemismus sich ergebe, nämlich die Notwendigkeit einer bestimmten Masse zum Beginn von chemischer Wechselwirkung. Eine ähnliche Eigenheit beobachtete BEKETOFF schon vor vielen Jahren, indem beim Studium der Einwirkung von gasförmiger CO₂ auf gelöstes CaCO₃ sich ergab, daß die Fällung des Calciumkarbonats erst bei einem Druck von 17 Atmosphären beginnt.

Walden.

Lösung und Pseudolösung. II. Über einige physikalische Eigenschaften des Arsentrisulfids und anderer Lösungen, von S. E. LINDER und

HAROLD PICTON. (*Journ. chem. Soc.* 67, 63—74.)

Im Verfolg ihrer Untersuchungen (*Transact. Amer. Inst. Min. Engin.* [1892] 61, 148) haben die Verf. vier verschiedene „Grade“ der Arsentrisulfidlösungen dargestellt. Zur Koagulation werden verschiedene Metallsalze angewandt. Auffallend ist der Unterschied der koagulierenden Kraft der verschiedenen Salze. Die Metalle lassen sich hiernach in verschiedene Gruppen teilen, die ganz in Übereinstimmung sind mit der verschiedenen Wertigkeit der Metalle. So haben dreiwertige Metalle die gleiche höchste Koagulationsstärke, zweiwertige Metalle $\frac{1}{10}$ und einwertige weniger als $\frac{1}{500}$ dieser Kraft. Auch zeigt dasselbe Metall, z. B. Eisen, diese Unterschiede, je nachdem es in zwei- oder dreiwertiger Form vorliegt, und man kann nach der Stärke der Koagulation auf die Wertigkeit eines Metalles in einem Salze schließen. Es scheint, daß diese koagulierende Kraft proportional ist dem Dissoziationsgrade der verschiedenen Salze und der elektrischen Leitfähigkeit der Salzlösungen. Merkwürdig ist, daß das koagulierte Arsentrisulfid selbst nach sorgfältigstem Waschen geringe Spuren des in dem zum Koagulieren benutzten Metallsalze enthaltenen Metalles enthält, und daß dieses Metall durch Behandlung mit anderen Salzlösungen ausgetauscht wird. Es werden ferner Bestimmungen des spez. Gewichtes, der Volume, der Oberflächenspannung und des osmotischen Druckes der Arsentrisulfidlösungen angegeben.

E. Thiele.

Über die Verteilung der Substanzen zwischen den Lösungsmitteln, von
A. JAKOWSKIN. (*Prot. d. Moskauer Abt. f. Chem.*; vergl. *Journ. russ. phys. chem. Ges.* [1894] Ref. 134.)

Es wurde das Teilungsverhältnis des Jods und Broms für H_2O , CS_2 , CHBr_3 und CCl_4 ermittelt; entgegen den Angaben BERTHELOTS ist der Verteilungskoeffizient zwischen H_2O und CS_2 veränderlich, er nimmt mit der Konzentration regelmässig zu von 580 bis 650, während derselbe nach BERTHELOT zwischen 400 und 440 schwankt. Die Zahlen werden auf dreierlei Wegen gewonnen: durch direkte Untersuchung der Verteilung, durch Bestimmung der Löslichkeit des Jods in H_2O und CS_2 und endlich durch Untersuchung der Verteilung des Jods zwischen CS_2 und wässrigen Lösungen der Jodmetalle. Die von BERTHELOT negierte, aber theoretisch vorauszusehende Beziehung zwischen Verteilung und Löslichkeit hat der Verf. experimentell bestätigt gefunden; die abweichenden Anschauungen BERTHELOTS finden ihre Erklärung in der ungenauen Löslichkeitsbestimmung des Jods in H_2O , indem nach BERTHELOT 1 l H_2O (bei 18°) 1.4 g Jod lösen soll, während nach dem Verf. nur 0.3387 g (bei 25°) im Liter gelöst sind. Die NERNSTSche Hypothese, nach welcher jede Art von Molekülen unabhängig von einander sich verteilt, wird durch des Verf. Versuche über die Verteilung von Jod zwischen H_2O , CHBr_3 und CCl_4 bestätigt. Die Verteilungskurve von Jod zwischen H_2O und CS_2 ist konvex zur Abscissenaxe, während nach NERNST sie konkav sein sollte, eine Abweichung, die vielleicht erklärt wird durch die partielle Löslichkeit des H_2O und CS_2 in einander. Für die Verteilung des Broms zwischen CHBr_3 und CCl_4 und H_2O wurde eine Gerade erhalten bei einer Konzentration des Broms in CHBr_3 und CCl_4 von 0 bis 100%. Dagegen konnte die Relation nicht genau ermittelt werden für Brom und CS_2 — H_2O wegen Eintretens chemischer Reaktion. Walden.

Über das SCHROEDER-LE CHATELIERSche Gesetz bei Lösung von Salzen in organischen Lösungsmitteln, von LINEBARGER. (*Amer. Journ. Sc.* [Sill.] 49, 48—53.)

Das SCHROEDER-LE CHATELIERSche Gesetz (*Zeitschr. phys. Chem.* 11, 449; *Compt. rend.* 113, 638) ist nicht anwendbar für die Lösungen von anorganischen Salzen in organischen Lösungsmitteln. Es wird dies nachgewiesen aus Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilber-, Kupfer-, Cadmium- und Silbersalzen in verschiedenen Äthern, Schwefelkohlenstoff und Benzol nach Angaben von ÉTARD (*Ann. Chym. Phys.* 7, 560), ARCTOWSKI (*Diese Zeitschr.* 6, 260) und eigenen Bestimmungen. E. Thiele.

Neue Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Lösungen, von P. B. LEWIS. (*Journ. chem. Soc.* 67, 1—16.)

Der für die Bestimmungen benutzte Apparat ist in der Hauptsache nach dem bekannten BECKMANNschen Prinzip konstruiert. Doch sind mit ungemeiner Sorgfalt alle Fehlerquellen möglichst vermieden und die Bestimmungen mit ausserordentlicher Genauigkeit ausgeführt. Es liegt eine Beobachtungsreihe von Kaliumchloridlösungen vor. Leider wurde der Verfasser der Fortsetzung seiner Untersuchung durch einen frühzeitigen Tod entrissen. E. Thiele.

Erstarrungspunkte verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser, von RAOUL PICTET. (*Compt. rend.* 119, 678—682.)

Verf. stellt seine Resultate in einer Kurve dar, aus der folgende Hauptergebnisse sich ableiten lassen: Bei grosser Verdünnung bildet Alkohol keine

Hydrate. Von 16.4—30% stellt die Flüssigkeit die Lösung eines bestimmten Hydrates in Wasser dar; von 39—65% ist ein anderes Hydrat im Wasser gelöst. Lösungen, die alkoholreicher sind, als dem Hydrat $C_2H_5OH + 7H_2O$ entspricht, krystallisieren in sehr regelmäßigen hexagonalen Krystallen. *Rosenheim.*

Die Erstarrung der Schwefelsäure bei verschiedenen Konzentrationsgraden, von RAOUL PICTET. (*Compt. rend.* 119, 642—647.)

Verf. stellt durch drei Versuchsreihen die Zusammensetzung der Schwefelsäure bei niederen Temperaturen fest. 1. Reine Schwefelsäure wird zum Erstarren gebracht, nachdem die Hälfte der Flüssigkeit fest geworden ist, der Rest im Vakuum dekantiert und dann der Wassergehalt der Krystalle und der Flüssigkeit bestimmt. Darauf wurden die Versuche mit Lösungen, denen 1 bis 75 Moleküle Wasser zugesetzt waren, wiederholt. 2. Von reinem Wasser ausgehend wurden wie in der ersten Reihe Mischungen, die 1.2 bis n Moleküle Schwefelsäure enthielten, untersucht. 3. Die dritte Versuchsreihe wurde mit Gemischen von Schwefelsäure mit 1 bis 100% ihres Gewichtes an Wasser ausgeführt. Die Resultate der Versuche stellt Verf. in einer Kurve dar. *Rosenheim.*

Die Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes in Wasser bei dessen Gefrierpunkt. Eine experimentelle

Untersuchung von K. PRYTZ und H. HOLST. (*Pogg. Ann.* 54, 104—130.)

Das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen; Herrn U. DÜHRING zur Antwort, von GEORG W. A. KAHLBAUM und C. G. VON WIRKNER.

(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3367—3373.)

Über das Leitungsvermögen wässriger Lösungen der Kohlensäure, von W. F. KNOX. (*Pogg. Ann.* 54, 44—57.)

Bemerkung über die Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Wasser, Alkohol und ähnlichen Flüssigkeiten, von REG. A. FESSENDEN.

(*Phil. Mag.* 38, 567.)

Verf. weist auf eine Fehlerquelle hin, die bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der obengenannten Flüssigkeiten zu hohe Werte ergeben hat (s. Ref. weiter unten). *E. Thiele.*

Über die spezifische Leitfähigkeit von Wasser, Alkohol etc., von J. HOPKINSON. (*Phil. Mag.* 39, 134.)

Widerlegung der Bemerkung von FESSENDEN (s. vorhergehendes R.) *E. Thiele.*

Versuche zur Veranschaulichung der neueren Theorie der Elektrolyse (Fortsetzung), von R. LÜPKE. (*Zeitschr. phys. chem. Unterr.* 3, 78—90.)

Über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Alkalisalze von Nitroverbindungen der Fettreihe, von N. ZELINSKY. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* No. 7.)

Die Elektrolyse wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Die konzentrierte wässrige Lösung des Elektrolyten befand sich in einem Palladiumbecher von 35—40 ccm Inhalt, welcher zugleich als negative Elektrode diente und, wie ein Vorversuch ergab, bequem 1.7 l Wasserstoff zu absorbieren vermochte; als positive Elektrode diente ein nicht allzu dünner, spiralförmig gewundener Platindraht, während die Stromstärke 3.4 Ampère betrug; zum Versuche wurden 18 g des Kaliumsalzes von Nitroisopropan in 30 ccm Wasser gelöst, in das Palladiumgefäß gebracht und das ganze im Eis-Kochsalzgemisch gut abgekühlt; alsbald nach Stromschluß beginnt die Ausscheidung von Öltropfen, die zu Beginn oben schwimmen, jedoch allmählich zu Boden sinken.

Nach mehrmaliger Unterbrechung der Elektrolyse — behufs Entfernung des gebildeten Öls und Ausglühen des Palladiumgefäßes — erhält man schließlich 5 g dieses Öls, welches aus folgenden Produkten bestand: 1. symmetrisches Dinitroisopropyl, 2. ein N- und O-reicherer Kohlenwasserstoff $C_8H_{12}N_4O_8$, 3. wenig organischer Base, 4. wenig NH_3 , und 5. KNO_3 . Ein ähnliches Bild lieferte die Elektrolyse des Nitroäthankaliums. *Walden.*

Über eine neue elektrische Batterie, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 71, 2.)

Elektrische Notizen (über Widerstandsmessung), von A. SCHUSTER. (*Phil. Mag.* 39, 175—183.)

Beschreibung einer sehr empfindlichen Form des THOMSON-Galvanometers. Über verschiedene Galvanometer-Konstruktionen, von F. L. O. WADSWORTH. (*Phil. Mag.* 38, 553—558.)

Über Messung der elektromotorischen Kraft mittels des Telephons, von C. BARUS. (*Phil. Mag.* 38, 558—567.)

Über die elektromotorische Kraft von Legierungen in einer VOLTaschen Zelle, von A. P. LAURIE. (*Journ. chem. Soc.* 65, 1031—1039.)

Weiteres über die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen. Von G. CARRARA und G. GENNARI. (*Gazz. chim.* [24] 6, 484.)

Über die Schnelligkeit der Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd, von THOMAS EWAN. (*Phil. Mag.* 38, 504—536.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 8, 133 R. *E. Thiele.*

Über das Leuchten der Gase, von A. SMITHELLS. (*Phil. Mag.* 39, 122—133; s. letzte Abhandlung *Phil. Mag.* 37, 259.)

Es wurden Kupfer-, Gold- und Alkalisalze untersucht. Die Verdampfung erfolgt in einem besonders konstruierten Bunsenbrenner, der eine Trennung der beiden Flammenkegel gestattet. Verfasser gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Wenn Kupferchlorid in eine Flamme eingeführt wird, bilden sich drei Substanzen: metallisches Kupfer, Kupferchlorür und Kupferoxydul. Das erste giebt eine leuchtende gelbe Flamme und ein kontinuierliches Spektrum, das Kupferchlorür eine blaue Flamme mit hellem Spektrum von Banden und Linien, das Kupferoxydul eine grüne Färbung und ein Spektrum mit schwach entwickelten Banden. Unter gewissen Umständen kann auch Kupferchlorid in der Flamme existieren und giebt dann eine rötlichgelbe Färbung und kontinuierliches Spektrum.

2. Goldchlorid giebt ein Flammenspektrum nur, wenn überschüssiges Chlor oder Salzsäure und Sauerstoff zugegen sind.

3. Die Bildung eines Spektrums geht zugleich mit einer chemischen Veränderung des in die Flamme gebrachten Körpers vor sich. Es entspricht dies der Anschauung von PRINGSHEIM über die Entstehung der Flammenspektren. *E. Thiele.*

Die Farbe des Wassers, von D. FRITZGERALD und E. FOSS. (*Journ. Frankl. Inst.* 138, 401—412.)

Die quantitative Lichtabsorption von natürlichem Wasser wird in Bezug zu verschiedenen Normalabsorptionslösungen untersucht. Der Platin-Kobalt-Normallösung von ALLEN HAZEN (*Amer. Chem. Journ.* 14, No. 4) wird der Vorzug gegeben. *E. Thiele.*

Korrekturen bei thermochemischen Messungen, von A. BARTOLI und E. STRACCIATI. (*Gazz. chim.* [24] 5, 432.)

Graphische Darstellung thermodynamischer Probleme, von RENÉ DE SAUSURE. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 49, 21—47.)

Eine Untersuchung über das für die graphische Darstellung thermodynamischer Vorgänge am besten sich eignende Koordinatensystem. *E. Thiele.*

Einfacher Apparat zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes, von W. E. AYRTON und H. C. HAYKRAFT. (*Phil. Mag.* 39, 160—172.)

Über die Bestimmung hoher Temperaturen durch Widerstandsmessung eines Platin-Pyrometers, von C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE. (*Journ. chem. Soc.* 67, 160—199.)

Die ausführliche Arbeit giebt zunächst eine Beschreibung der von SIEMENS zuerst angewandten, von GRIFFITHS und CALLENDAR (*Phyl. Trans. Amer.* [1887], 161; [1891], 119) weiter ausgearbeiteten Methode, und des von diesen und den Verf. vervollkommenen Apparates. Die Anwendbarkeit des Pyrometers wird an einer großen Reihe von Versuchen erwiesen. Von den Bestimmungen über die Erstarrungspunkte einiger Metalle und Salze seien folgende angegeben:

	Erstarrungs-		Erstarrungs-
	punkt		punkt
Zinn	231.91°	Gold	1061.7°
Zink	418.96°	Kupfer	1080.5°
Magnesium	632.6°	Natriumkarbonat	852.0°
Aluminium	654.5°	Natriumsulfat	883.2°
Antimon	629.54°	Kaliumsulfat	1066.5°
Silber	960.7°		

E. Thiele.

Über den Einfluss der Temperatur auf die spez. Wärme des Anilins, von E. H. GRIFFITHS. (*Phil. Mag.* 39, 47—77.)

Über Wärmeleitung und Temperatur der in GEISSLERSchen Röhren leuchtenden Gase, von E. WARBURG. (*Pogg. Ann.* 54, 265—275.)

Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze, von E. GOLDSTEIN. (*Pogg. Ann.* 54, 371—384.)

Setzt man Chlorlithium phosphorescenzerregenden Kathodenstrahlen aus, so nimmt das Salz je nach der Intensität und Dichtigkeit der Strahlen in kurzem Heliotropfarbe bis dunkelviolette Färbung an. Das Phosphoreszenzlicht des weissen Chlorlithiums ist ein intensives Hellblau; in dem Masse, wie das Salz sich färbt, ermattet sein Eigenlicht. Wird die Entladungsröhre evakuiert abgeschmolzen, oder wird sie, selbst bis zu atmosphärischem Druck, mit trockener Luft gefüllt, so bleibt die Färbung des Salzes erhalten. Feuchtigkeit stellt die weisse Farbe alsbald wieder her. Wird das dunkelviolette Salz erhitzt, so geht die Farbe in Braunrot über, bei sehr starker Erhitzung tritt Entfärbung ein. Ähnliche Farbenerscheinungen zeigen Chlornatrium und Chlorkalium. *Hofmann.*

Zur Absorption des Natriumlichtes durch Natriumdampf, von F. C. G. MÜLLER. (*Zeitschr. phys. chem. Unterr.* 8, 95—96.)

Beschreibung eines Interferenzrefraktometers. Molekularrefraktion und Dispersion einiger Salze in Lösungen, von A. H. BORGESIUS. (*Pogg. Ann.* 54, 221—243.)

Der Einfluss niederer Temperaturen auf die Gesetze der Krystallisation, von RAOUL PICTET. (*Compt. rend.* 119, 554—557.)

Allotropie und Isomerie, von C. T. BLANSHARD. (*Chem. News* 70, 295.)

Über Kaliumnatriumchlorat, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. Krystallogr.* 24, 127—129.)

Die Mischung von 1NaClO_3 und 1KClO_3 schmilzt bei 231° , während NaClO_3 bei 248° , KClO_3 bei 359° schmelzen; sie erstarrt als lamellares Aggregat doppelbrechender Krystalle und wird durch Wasser zersetzt. Aus der wässerigen Lösung krystallisieren die einfachen Chlorate aus. Aus diesen Eigenschaften wird geschlossen, daß es sich um ein Doppelsalz handelt.

Weinschenk.

Anorganische Chemie.

Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum, von HOLLAND CROMPTON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 148.)

Im Anschluß an die Abhandlung von J. TRAUBE (*Diese Zeitschr.* 8, 12) wird gezeigt, daß das Molekularvolum eines Salzes eine Funktion der Valenzen der das Molekül bildenden Atome ist.

E. Thiele.

Die Bedeutung der Atomwärme im periodischen System der Elemente, von C. T. BLANSHARD. (*Phil. Mag.* 39, 106—115.)

Der Verf. giebt eine genaue Zusammenstellung der Schmelzpunkte, Atomwärme, spez. Wärme, spez. Gewichte und Volumwärme der Elemente, und zeigt daran den Zusammenhang dieser Werte und deren periodischen Wechsel in den einzelnen Teilen des Systems.

E. Thiele.

Über Analogien zwischen Elementen, die nicht in den gleichen natürlichen Gruppen des periodischen Systems stehen, von C. T. BLANSHARD. (*Chem. News* 71, 39.)

Verf. weist auf verschiedene Unzulänglichkeiten des periodischen Systems hin. So tragen die ersten Elemente jeder Reihe, wie schon häufig von verschiedenster Seite hervorgehoben ist, mit Unrecht den Namen der typischen Elemente, indem sie vielmehr Übergangsformen zwischen den einzelnen Reihen bilden. Auch zeigen sich manche Analogien bei Elementen, deren Stellung im periodischen System dies nicht voraussetzen läßt. Nicht nur die Elemente mit annähernd gleichem Atomgewicht haben ähnliche Eigenschaften, sondern auch häufig diejenigen, deren Atomgewichte in einfachen Zahlenbeziehungen stehen. So z. B. das Aluminium 27 und das Chrom 52 ($2 \times 27 = 54$).

E. Thiele.

Über den „Status nascendi“, von L. ANDREWS. (*Chem. News* 71, 80.)

Verf. hält seine Anschauung über den Status nascendi gegenüber den Einwänden von J. C. GREGORY (*Diese Zeitschr.* 8, 224 Ref.) aufrecht. Der Grund für die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak durch Zinn und Salzsäure ist nicht in der Entstehung nascierenden Wasserstoffes zu suchen, sondern beruht auf der Bildung komplizierter hypothetischer Zwischenprodukte. Zinnchlorür allein führt schon Salpetersäure quantitativ in Ammoniak über (*Jahresbericht* [1859], 672).

E. Thiele.

Von den bei der Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak sich bildenden Nebenprodukten, von L. ILOSVAY VON NAGY-ILOVA. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 3500—3503.)

Verf. weist nach, daß sich bei Einwirkung von feuchtem Ozon auf Ammoniak Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat bilden, hingegen kein Wasserstoffsperoxyd, wie nach den Versuchen von CARIUS (*Ann. Chem.* 174, 49—56; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 1481—1484) anzunehmen war.

E. Thiele.

Über die Entstehung der atmosphärischen Salpetersäure, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 70, 283.)

Einige Bemerkungen zum „Argon“, von B. BRAUNER. (*Chem. News* 71, 79.)

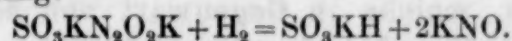
Verf. glaubt die Annahme eines neuen gasförmigen Elementes mit dem Atomgewicht 20 (resp. 40, 80) nicht machen zu dürfen. Er hält es für wahrscheinlicher, daß das Argon eine ungefähr dem Ozon entsprechende allotrope Modifikation des Stickstoffes ist, da es in seinen Eigenschaften mit diesem so große Übereinstimmung zeigt. Vergl. DEWAR, *Diese Zeitschr.* 7, 431 R. E. Thiele.

Argon — eine Hypothese, von JOHNSTONE STONEY. (*Chem. News* 71, 67.)

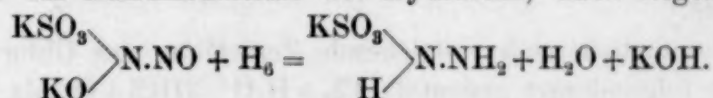
Verf. stellt die Hypothese auf, daß Argon vielleicht eine Verbindung eines der noch unbekannten Elemente ist, welche dem periodischen System zufolge zwischen Wasserstoff und Lithium anzunehmen wären. Seiner Inaktivität wegen wird es mit den Paraffinen verglichen, und der Verf. ist daher geneigt, das im Argon enthaltene hypothetische Element für das erste Element der Kohlenstoffreihe, das „Infra-carbon“, zu halten. E. Thiele.

Über eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege, von P. DUDEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3498.)

Stickoxydkaliumsulfid wird bei Reduktion mit Natriumamalgam in konz. alkalischer Lösung im wesentlichen in Kaliumhyponitrit und Kaliumsulfid zerlegt, nach der Gleichung:



Wird die Reduktion unter vorsichtiger Eiskühlung ausgeführt, so bildet sich zugleich auch das Kaliumsulfitsalz des Hydrazins, nach folgender Gleichung:



Durch Ansäuern und Erwärmen wird Hydrazin frei gemacht. E. Thiele.

Über die Darstellung des Stickoxydes nach EDWARD JOHNSTONE, von MASUMI CHIKASHIGÉ. (*Chem. News* 71, 16.)

Notiz über Natrium- und Kaliumnitromethan, von N. ZELINSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3406.)

Verf. weist auf die ungemeine Explosivität der beiden Verbindungen hin. Besonders heftig erfolgt die Zersetzung beim Zusammenbringen mit Spuren von Wasser. Kaliumnitromethan, dargestellt durch Eintragen von Kaliumäthylatlösung in ätherische Nitromethanlösung, verpufft heftig nach dem Trocknen auf Filtrierpapier, ohne äußeren Anstoß. Verf. empfiehlt dieses Experiment als Vorlesungsversuch. E. Thiele.

Über Natriumnitroäthan, von VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 202; siehe auch ebendasselbst 27, 3156.)

NEF hat vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, daß die Natriumverbindungen der Nitroparaffine nicht wirkliche Salze dieser Körper seien, sondern einen ganz anders konstituierten Rest enthalten. (*Ann. Chem.* 280, 263.) So käme dem Natriumnitroäthan die Formel zu: $\text{CH}_3\text{CH}:\text{N.O.Na}$. NEF folgert



dies hauptsächlich aus der Beobachtung, daß das Natriumnitroäthan beim Ansäuern zum großen Teil in Stickoxydul und Aldehyd zerfällt. Verf. weist nun nach, daß bei vorsichtigem Ansäuern mit der berechneten Menge Schwefelsäure nur sehr geringe Entwicklung von Stickoxydul zu bemerken ist, daß

aber durch Essigsäure, sogar im Überschuss, überhaupt keine Entwicklung von Stickoxydul eintritt. Dagegen wurden vom Nitroäthan 60.8% der theoretischen Menge erhalten, was in Anbetracht der grossen Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit dieses Körpers als eine ziemlich erhebliche Ausbeute zu betrachten ist. Verf. weist ferner darauf hin, dass eine ganze Reihe von Nitrofettkörpern nur dadurch rein zu erhalten ist, dass man ihre Natriumsalze trennt, und diese durch Ansäuern wieder zersetzt, was also mit der Anschauung NEFS sehr wenig harmonieren würde.

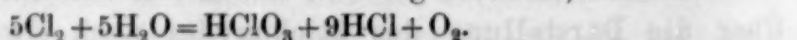
E. Thiele.

Über die Atomrefraktion des Selen, von J. ZOPPELLARI. (*Gazz. chim.* [24] 5, 396.)

Das Ergebnis der Arbeit (Details siehe im Original) ist, dass Selen sich dem Schwefel analog verhält. Doch sind die Schwankungen weniger stark, die Unterschiede der Konstitution haben also weniger Einfluss auf die Werte der Molekularrefraktion. Nach Ansicht des Verf. sind das höhere Atomgewicht und der weniger ausgesprochene Metalloïdcharakter die Ursachen dieser Verschiedenheit im Verhalten der beiden Elemente. Daraus würde folgen, dass beim Tellur die Refraktion sich noch mehr als additive Eigenschaft dokumentieren müsste. Auch die Thatsache, dass das Refraktionsvermögen des freien Elementes sehr verschieden ist von dem der Verbindungen, würde das Selen den Metallen näher rücken. Untersuchungen über das Tellur sind im Gang. Sertorius.

Über die Reaktion, welche in Gegenwart von Salzsäure und Chlormetallen bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers sich abspielt, von E. KLIMENKO. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 424—428.)

Die im Sonnenlicht sich vollziehende Zersetzung des Chlorwassers wurde früher einseitig folgenderart gedeutet: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{O}$, bis POPPER zeigte, dass der Gang dieser Reaktion eine andere Deutung erheischt, nämlich



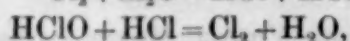
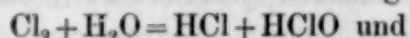
Unter Zugrundelegung der von anderen Forschern nachgewiesenen Bildung von HClO bei dieser Zersetzung, sowie der POPPERschen Resultate, sucht nun der Verf. die folgenden Reaktionen wahrscheinlich zu machen: die Zersetzung des Chlorwassers für sich im Sonnenlicht verläuft also



welche sich weiter umsetzt in



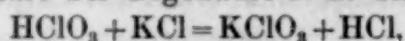
bei Gegenwart von Salzsäure wirkt diese auf die gebildete Unterchlorigsäure umkehrend:



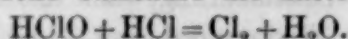
woher die verzögernde Wirkung derselben resultiert (vergl. die Abhandlung von KLIMENKO-RUDNITZKY); bei Gegenwart der Chlormetalle kann man nach dem Verf. annehmen, dass erst



geben, welche letztere Säure bei Gegenwart z. B. des KCl sich umsetzt in



während nun die freigewordene Salzsäure die unterchlorige Säure zersetzt:



Die Menge des freien Chlors würde darnach von der Leichtigkeit abhängen, mit welcher das Chlormetall sich zersetzt.

Walden.

Über den Einfluss der Salzsäure und der Chlormetalle auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, von E. KLIMENKO und W.

RUDNITZKY. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 415—423.)

Enthält die ausführliche Mitteilung über die bereits früher nach anderen Quellen referierten Versuche (*Diese Zeitschr.* 6, 331); die Verf. geben eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie zahlreiche Tabellen, welche die Resultate der mit variablen Salz- und Chlorwassermengen bei verschiedener Belichtungsdauer angestellten Versuche geben; angewandt wurden cylindrische Röhren, die zur Hälfte mit Chlorwasser, zur anderen Hälfte mit den Salzlösungen ausgefüllt wurden; die Konzentration des Chlorwassers war 0.29225 bis 0.4182 g pro 100 ccm, die nachstehenden Salzlösungen waren normal; die Röhren waren exponiert 9, bzw. 10, 14 und 22 Tage. Die nachfolgenden Chlormengen sind auf 100 ccm umgerechnet und geben diejenige Menge Chlor an, die in den HCl oder ClMe enthaltenden noch gefunden wurde, nachdem in dem nur das Chlorwasser enthaltenden Rohr bereits die Reaktion beendet, d. h. kein freies Chlor mehr nachweisbar war, die Zahlen geben das Mittel aus 6 Versuchsreihen bei einem Anfangsquantum von 0.1660 g Cl:

Röhren mit HCl	ergaben als Restchlor	0.15127 g
„ „ LiCl	„ „ „	0.04658 g
„ „ NaCl	„ „ „	0.02620 g
„ „ KCl	„ „ „	0.01362 g
„ „ MgCl ₂	„ „ „	0.08776 g
„ „ CaCl ₂	„ „ „	0.05902 g
„ „ SrCl ₂	„ „ „	0.04572 g
„ „ BaCl ₂	„ „ „	0.04307 g
„ „ ZnCl ₂	„ „ „	0.03033 g
„ „ CdCl ₂	„ „ „	0.00642 g

Es wirken daher die Salzsäure sowie die Chlormetalle hemmend auf die Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlicht; während in den nur Chlorwasser enthaltenden Röhren die Zersetzung bereits beendet oder fast beendet, war in den gleichzeitig exponierten Röhren bei Gegenwart der Chlormetalle eine größere oder geringere Menge Chlor noch unzersetzt geblieben: diese Menge ist am größten bei Gegenwart von freier Salzsäure, sie ist größer bei Anwesenheit der Chlormetalle der II. Gruppe, als bei der der I. Gruppe und nimmt augenscheinlich in jeder Gruppe mit steigendem Molekulargewicht ab. *Walden.*

Über kolloidales Silber, von C. BARUS. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 48, 451—453.)

Verf. bespricht einige Differenzen zwischen seiner Arbeit (BARUS und SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 278) und der von CAREY LEA (*Diese Zeitschr.* 7, 341). E. Thiele.

Über die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf neuseeländisches Gold und Silber, von J. S. MACLAURIN. (*Journ. chem. Soc.* 67, 199—212.)

Im Anschluss an seine frühere Mitteilung (*Transact. Amer. Inst. Min. Engin.* [1893] 63, 724) führt der Verf. die Untersuchung über die dem neuerdings vielfach angewandten MACARTHUR-FORREST- oder CASSEL-Prozess zu Grunde liegende Reaktion weiter aus. Er gelangt dabei zu folgenden Resultaten:

1. Für die Lösung des Goldes in Cyankaliumlösung ist Sauerstoff erforderlich, und zwar entspricht die Menge des verbrauchten Sauerstoffes der Gleichung: $4\text{Au} + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O} = 4\text{AuCN} + 4\text{KOH}$.

2. Die Menge des gelösten Goldes ist verschieden, je nach der Konzentration der Cyankaliumlösung, und erreicht ein Maximum für eine 0.25%ige Lösung. Der Grund für diese Erscheinung beruht wahrscheinlich nicht direkt auf dem verschiedenen Gehalte der Lösungen an KCN, sondern auf der verschiedenen Löslichkeit des Sauerstoffes in solchen Lösungen. Die Menge des gelösten Goldes ist nämlich ungefähr proportional den Absorptionskoeffizienten der entsprechenden Cyankaliumlösungen für Sauerstoff.

3. Gleiche Regelmäßigkeiten wurden bei Lösung von Silber in Cyankaliumlösung beobachtet.

4. Werden Gold und Silber neben einander mit Cyankaliumlösung behandelt, so stehen die gelösten Mengen ungefähr im Verhältnis der Atomgewichte der beiden Metalle. E. Thiele.

Löslichkeit des wasserfreien Strontiumbromides in Alkohol und Kristalle dieses Salzes aus Alkohol, von M. FONZEN-DIACON (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 1, 59.)

Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in roten Zinnober und über die Dichte und die spezifische Wärme dieses Körpers, von W. SPRING. (*Bull. Acad. Belge* [3] 28, 238—257.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 371.

Über die Widerstandsfähigkeit einiger leichter Aluminiumlegierungen gegen verschiedene Lösungen, von J. W. RICHARDS. (*Journ. Franklin Inst.* 139, 69.)

Von alkalischen Lösungen wird am wenigsten angegriffen das reine Aluminium, welches überhaupt gegen fast alle Lösungsmittel am widerstandsfähigsten ist. Nur von Salzsäure wird eine Legierung mit 2% Titan weniger angegriffen als das reine Aluminium. Starke Essigsäure wirkt auf alle Legierungen nur wenig ein, am besten widersteht die Titanlegierung. Bei Salzlösungen (NaCl) und kohlensäurehaltigem Wasser scheint am geeignetsten eine 3%ige Neusilberlegierung, am besten widersteht auch hier reines Aluminium. E. Thiele.

Über das saure Thalliumkarbonat, von G. GIORGIS. (*Gazz. chim.* [24] 6, 474.)

Verf. hält die Existenz des Karbonates THCO_3 für sicher, doch unterliegen die Bedingungen der Bildung noch Zufälligkeiten. Bei einem Versuch erhielt er ein Salz, dessen Gehalt an Ti_2O und CO_2 genau der Formel THCO_3 entsprach, bei einer Wiederholung resultierte jedoch ein Gemenge von primärem und sekundärem Salz. Sertorius.

Beiträge zur Kenntnis der Arsenite, von A. STAVENHAGEN. (*Journ. pr. Chem.* 51, 1—42).

Kaliumorthoarsenit, K_3AsO_3 , wurde durch längeres Digerieren von überschüssiger alkoholischer Kalilauge mit fein gepulverter arseniger Säure erhalten. Sternförmig gruppierte durchsichtige Nadeln, die an der Luft schnell trüb werden, unter Zersetzung. Die Lösung reagiert alkalisch.

Natriumorthoarsenit, Na_3AsO_3 , scheint in analoger Weise zu entstehen, wurde jedoch als syrupartige Masse erhalten, die beim Eindampfen im Wasserstoffstrom ein amorphes weißes Pulver von annähernd obiger Zusammensetzung lieferte.

Ammoniumorthoarsenit wurde nur als Syrup erhalten.

Baryumorthoarsenit, $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}_8$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Kaliumorthoarsenit und Chlorbaryum.

Kadmiumorthoarsenit, $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{O}_6$, entsteht durch Fällen einer Lösung von CdCl_2 in 50%igem Alkohol mit einer durch einige Tropfen Essigsäure nahezu neutral gemachten wässrigen Lösung von K_3AsO_3 .

Zur Darstellung von Merkuroorthoarsenit, Hg_3AsO_3 , wird HgNO_3 unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst, dann so viel absoluter Alkohol zugefügt, daß eben eine Trübung eintrat, die durch einige Tropfen Wasser wieder beseitigt wurde. Eine Lösung von arseniger Säure in 50%igem Alkohol gab einen dicken weißen Niederschlag, der bei 100° getrocknet obige Zusammensetzung besaß. Eine alkoholische CuCl_2 -Lösung giebt mit arseniger Säure in 50%igem Alkohol einen schön hellgrünen amorphen Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $\text{CuAs}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt und bei 100° 1 Mol. H_2O verlor.

Auriorthoarsenit, $\text{AuAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, wird dargestellt durch Fällen einer Lösung von Goldchlorid in 50%igem Alkohol mit einer Kaliumorthoarsenitlösung, als hellbraungelber Niederschlag. Kocht man Thallosulfat mit Kaliumorthoarsenit und fügt tropfenweise Kalilauge zu, so entsteht Ti_3AsO_3 in schönen gelbroten Nadelchen. Zinnchlorür-Kaliumchlorid in verdünnter Kaliumchloridlösung giebt mit arseniger Säure in Wasser einen Niederschlag von $\text{Sn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Zinntetrachlorid mit der etwa gleichen Menge Clornatrium in Wasser giebt mit arseniger Säurelösung einen dicken, flockigen, schneeweißen Niederschlag von $\text{Sn}_3(\text{AsO}_3)_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

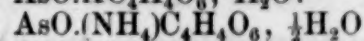
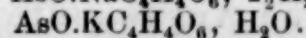
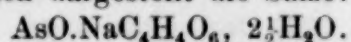
Eine durch Essigsäure nahezu neutralisierte Lösung von Kaliumorthoarsenit erzeugt in einer Manganacetatlösung einen hellroten Niederschlag, der mit 50%igem Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet die Zusammensetzung $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ hat. In ähnlicher Weise entsteht $\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Platinorthoarsenit $\text{Pt}_3(\text{AsO}_3)_4$, wird erhalten, wenn man eine alkoholische Platinchloridlösung mit einer Lösung von arseniger Säure vermischt und absoluten Alkohol zufügt. Die Korrekturen und event. Verbesserungen in den Darstellungsweisen bereits bekannter Salze der arsenigen Säure, sowie die angewandten analytischen Verfahren sind im Original nachzusehen. *Hofmann.*

Über die Einwirkung saurer Oxyde auf Hydroxysäuren. I. Metallische

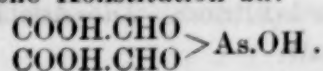
Tartrarsenite, von G. G. HENDERSON und A. R. EWING. (*Journ. chem. Soc.* 67, 102—108.)

Durch Lösen von arseniger Säure in der heißen weinsauren Lösung des betreffenden Alkalis wurden dargestellt die Salze:



(letzteres schon von MITSCHERLICH beschrieben).

Die entsprechenden Baryum-, Strontium-, Calciumsalze fallen aus den konz. Chloridlösungen auf Zusatz des Natriumtartrarsenites. — Die freie tartrarsenige Säure wird erhalten durch vorsichtiges Behandeln des in Wasser suspendierten Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Dieselbe ist jedoch nur in verdünnter wässriger Lösung beständig. Nach Neutralisationsversuchen mit dem sauer reagierenden Natriumsalz schreiben die Verf. der Säure die wahrscheinliche Konstitution zu:



E. Thiele.

Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthalogenverbindungen, von M. M. PATTISON MUIR und E. M. EAGLES. (*Journ. chem. Soc.* 67, 90—93.)

SCHNEIDER erhielt (*Ann. Phys. Chem.* [1854] 93, 64) BiSCl durch Einwirkung von H_2S auf die erhitzte Doppelverbindung $BiCl_3 \cdot 3NH_4Cl$. Verf. zeigen, daß BiSCl und BiSBr schon in der Kälte bei Einwirkung von trockenem H_2S auf das Wismutchlorid resp. Bromid entstehen. Die betreffenden Körper bilden nach entsprechender Reinigung ein graurotes krystallinisches Pulver, dessen Analysen auf die Formeln BiSCl und BiSBr stimmten. Dieselben Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Chlor resp. Brom auf Bi_2S_3 . BiSJ wurde nach keiner dieser Methoden erhalten. In unreiner Form entstand es jedoch beim Erhitzen einer Mischung von Bi_2S_3 und BiJ_3 . *E. Thiele.*

Über die Lösungen des grünen Chromchlorides $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, von A. PICCINI (*Gazz. Chim.* [24] 6, 545.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 8, 115.

Über die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Manganosalze, von Jos. G. HIBBS und E. F. SMITH. (*Chem. News* 71, 2.)

Metallisches Mangan wird durch diese Reaktion selbst bei Gegenwart von Äther und Alkohol nicht ausgefällt, wie auch schon von früheren Forschern gegenüber den Angaben von MAUCK und PHIPSON (*Jahresber.* [1864], 192) nachgewiesen war. (s. auch *Amer. Journ. Sc.* [Sill.] 16, 12.) *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nickelcyanür-Cyankalium. Ein magnetisches Nickeloxyd, von THOMAS MOORE. (*Chem. News* 71, 81.)

In Fortführung seiner Versuche (*Diese Zeitschr.* 6, 202 R.) hat Verf. ein neues Nickelsuboxydhydrat erhalten. Eine überschüssiges Nickelsulfat enthaltende Lösung von $NiCy_2 \cdot 2KCy$ wurde mit Natriumamalgam reduziert, mit Ammoniumchlorid versetzt und unter Ausschluss des Luftsauerstoffes gekocht. Ein schwarzer Niederschlag fällt aus, der noch geringe Mengen von Alkali und Kieselsäure enthält und nach der Analyse die Zusammensetzung $Ni_3O_2 \cdot H_2O$ hat. Das Suboxydhydrat ist ein schwerer schwarzer Körper, der an der Luft nicht verändert wird und stark vom Magneten angezogen wird. *E. Thiele.*

Analytische und Angewandte Chemie.

Ausschluss des Schwefelwasserstoffstromes aus der qualitativen Analyse.

Dessen Ersatz durch Thioessigsäure, von ROBERT SCHIFF und N. TARUGI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3437—3439.)

Verf. empfehlen zur Abscheidung der Schwefelmetalle statt des in mancher Beziehung lästigen Schwefelwasserstoffes die Thioessigsäure. Dieselbe wird dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Eisessig, und ist eine bei 95° siedende Flüssigkeit. Das Reagenz wird in schwach ammoniakalischer Lösung angewandt, die damit versetzte Lösung bis nahe zum Siedepunkt erwärmt, und nach dem Erkalten filtriert. Die Ausfällung selbst der Arseniate verläuft dabei vollkommen glatt. *E. Thiele.*

Über eine neue Darstellungsmethode von Dihydrooxyweinsäure und die Anwendung dieser Säure als Reagenz für Natrium, von H. J. H. FENTON. (*Journ. chem. Soc.* 67, 48.)

Über die Zersetzung der Sulfate durch Ammoniumchlorid in der Analyse nach FRESENIUS, von MASUMI CHIKASHIGÉ. (*Chem. News* 71, 17.)

Verf. weist darauf hin, daß Magnesiumsulfat nur sehr unvollständig durch Erhitzen mit Ammoniumchlorid zersetzt wird. *E. Thiele.*

Einiges aus der analytischen Praxis, von H. NEUBAUER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 678—679.)

1. Durch Zusatz von Ammonsulfat bei der Ausfällung von Ammoniummagnesiumphosphat erreicht man, daß der Niederschlag beim Glühen weiß bleibt. 2. Vorschrift zur Bestimmung von Phosphorsäure in derselben Düngprobe, in der nach KIELDAHL schon Stickstoff durch Aufschluß mit Schwefelsäure und Quecksilber bestimmt ist. *Rosenheim.*

Notiz über die Bestimmung der Phosphorsäure in löslichen Phosphaten, von V. EDWARDS. (*Chem. News* 71, 69.)

Über die Bestimmung von Eisen und Aluminium in Phosphaten, von V. EDWARDS. (*Chem. News* 70, 297.)

Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten, von W. HESS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 679—683, 701—708.)

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten wird meist nach der von JONES modifizierten GLASERSchen Alkoholmethode (*Zeitschr. angew. Chem.* [1889], 636 und [1891], 3) ausgeführt. Da dieses Verfahren recht zeitraubend ist, so prüft Verf. die GLASERSche Acetatmethode (*Zeitschr. anal. Chem.* [1892], 383) auf ihre Genauigkeit. Er findet, daß der durch Ammoniumacetat bei 70° entstehende Niederschlag nur in seltenen Fällen eine gleichmäßige Zusammensetzung hat, nie aber, wie GLASER angiebt, der Formel $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ entsprach, daß demnach niemals aus dem Gewicht des Phosphatniederschlags die Menge seiner Bestandteile direkt zu berechnen ist. Auch konnte die Angabe von GLASER, daß unter gewissen Bedingungen kalkfreie Niederschläge erhalten würden, nicht bestätigt werden. Dagegen gelang es durch mehrmaliges Füllen mit saurer Ammonacetatlösung und unter Phosphorsäurezusatz kalkfreie Niederschläge zu erhalten, die allen Anforderungen genügten. Mit diesen Modifikationen, über deren Ausführung auf das Original verwiesen werden muß, kann man mit dem GLASERSchen Acetatverfahren schnellere und zuverlässigere Resultate erzielen als selbst mit der Alkoholmethode. *Rosenheim.*

Über die Trennung des Arsens, des Zinns oder des Antimons von Blei, Kupfer, Silber, Kadmium, Kobalt, Nickel etc., von P. JANNASCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3335.)

Verf. ist durch die Angaben von DROWN und EDRIDGE (*Zeitschr. anal. Chem.*, letztes Heft) veranlaßt, in einer vorläufigen Mitteilung darauf hinzuweisen, daß er in Gemeinschaft mit F. SCHMIDT beschäftigt ist, die von ihm beschriebene Methode (*Diese Zeitschr.* 6, 303) der Bestimmung des Arsens in Sulfiden, durch Trennung im Salzsäurestrom, auch für obengenannten Elemente auszuarbeiten. *E. Thiele.*

Über die Anwendung von Lackmus und Methylorange als Indikatoren in der Mafsanalyse, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 733—738.)

Im Anschluß an die Veröffentlichung von REINITZER (*Diese Zeitschr.* 7, 438) bespricht Verf. und prüft experimentell die Empfindlichkeit von Lackmus als Indikator im Vergleich zu der von Methylorange und bestätigt im wesentlichen dessen Angaben. Rosenheim.

Handquecksilberluftpumpe nach dem SPRENGELschen Prinzip, von G. W. A. KAHLBAUM. (*Zeitschr. phys. chem. Unterr.* 8, 90—93.)

Eine automatische Quecksilberluftpumpe, von M. J. PUPIN. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 49, 19—21.)

Eine neue Barometerform, von J. N. COLLIE. (*Journ. chem. Soc.* 67, 128—132.)

Einige Anwendungen des Barothermoskops und der absoluten Mittelsinnalskala in Theorie und Praxis, von F. SALOMON. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 687—691.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 251 R.

Zur Dialyse, von A. WRABLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 692.)

Apparat zur Dialyse mit Sterilisationsvorrichtungen. Rosenheim.

Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke, von C. KIPPENBERGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 714—715.)

Der früher vom Verf. für Gastrennungen konstruierte Apparat (*Diese Zeitschr.* 7, 366 R.) eignet sich auch für einige quantitative Bestimmungen wie Wertbestimmungen von Chlorkalk, Braunstein etc. nach LUNGE. Rosenheim.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose, von D. STANOJEWITSCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 676—678.)

Verf. kombiniert die SCHLOESINGSche und LUNGESche Methode der Stickstoffbestimmung und arbeitet mit einem Apparate, zu dessen Verständnis auf die Abbildung des Originals verwiesen werden muß. Rosenheim.

Über künstliches Eis, von A. C. CHRISTOMANOS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3431—3437.)

Es ist eine bekannte Thatsache, daß bei der Umwandlung von Wasser in Eis die meisten im Wasser gelösten festen Bestandteile ausgeschieden werden. Bei der Analyse künstlichen Eises zeigt sich, daß das Klareis die geringste Menge von festen Bestandteilen enthält, während das im Kern der Eisplatten befindliche Trübeis die Hauptmenge sowohl der gelösten Bestandteile als auch der Mikroben enthält. Verf. gelangt zu diesen Schlüssen durch analytische Untersuchung des künstlichen Eises, welches aus Athener Leitungs- und Brunnenwasser dargestellt wurde. E. Thiele.

Untersuchungen über die Legierungen des Aluminiums, von M. A. RICHE. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 1, 5—11.)

Untersuchungen über die schwefelsaure Thonerde des Handels, von H. V. KELLER und G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 669—676.)

Verf. untersuchen eine Reihe von Handelsprodukten, um den Einfluß der Verunreinigungen bei der Verwendung der schwefelsauren Thonerde in der Färberei und Druckerei festzustellen. Von allgemeinem Interesse für Analytiker ist die von den Verf. konstatierte Thatsache, daß man bei der quantitativen Fällung von Thonerde die besten Resultate erhält, wenn man bei Anwendung

eines geringen Überschusses von Ammoniak nur kurze Zeit aufkocht (L. BLUM, *Zeitschr. anal. Chem.* [1888], 19) und nicht, wenn man, wie bisher in den meisten Lehrbüchern angegeben war, bis zum Entweichen allen Ammoniaks anhaltend siedet.

Rosenheim.

Bücherschau.

ROSCH-SCHORLEMMERS Lehrbuch der anorganischen Chemie, von Sir HENRY E. ROSCH und ALEXANDER CLASSEN. Dritte, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Erster Band, erste Abteilung. Bogen 1—33, mit vielen Holzstichen. 528 Seiten. Braunschweig, Verlag von FRIEDRICH VIEWEG & SOHN. Preis 15 Mark.

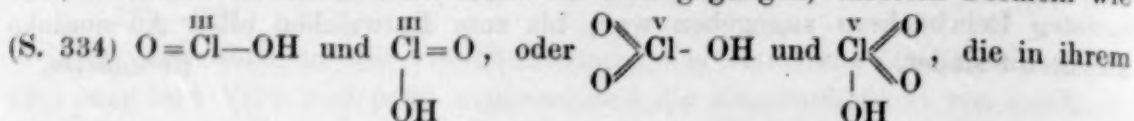
Die mit dem vorliegenden stattlichen Bande beginnende dritte Auflage dieses vortrefflichen Werkes läßt eine Änderung auch auf dem Titel erkennen, insofern für den im Sommer 1892 verstorbenen Prof. SCHORLEMMER Prof. ALEX. CLASSEN in Aachen als Mitarbeiter Sir HENRY ROSCHS eingetreten ist. Daß eine wesentliche Vermehrung des mitgeteilten Stoffes stattgefunden hat, ergibt sich schon daraus, daß der hier abgehandelte Gegenstand in der früheren Auflage nur 400 Seiten statt 528 beanspruchte und daß die Zahl der Abbildungen von 159 auf 189 gestiegen ist.

Die genauere Durchsicht zeigt, daß eine Anzahl von Abschnitten neu aufgenommen sind oder dem neuesten Standpunkte der chemischen Wissenschaft entsprechend wesentliche Umarbeitung erfahren haben, so von allgemeineren Kapiteln diejenigen über die Gase, die Bestimmung des Molekulargewichtes, die wässerigen Lösungen, die Valenzlehre u. a. m. Bei der Einzelbesprechung der Elemente und ihrer Verbindungen ist namentlich der Abschnitt über das freie Fluor hervorzuheben, in welchem MOISSANS schöne Versuche durch Wort und Bild trefflich wiedergegeben sind, sowie bei den Stickstoffverbindungen die Kapitel Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure. Überall findet man die Literatur bis in die neueste Zeit herein berücksichtigt.

Der Einteilung des Stoffes ist noch strenger als bisher das periodische System der Elemente zu Grunde gelegt, weshalb dieses auch mit Recht schon vor dem speziellen Teile abgehandelt wird. Die aus der vorigen Auflage übernommene Einreihung von Ruthenium und Osmium in die Mangangruppe der VII. Familie erscheint dem Referenten stark anfechtbar; die Existenz der Tetroxyde RuO_4 und OsO_4 verweist die beiden Metalle doch wohl mit Bestimmtheit in Familie VIII und zu ihren natürlichen Verwandten, den übrigen Platinmetallen.

Mit Befriedigung darf bemerkt werden, daß die Art der Darstellung auch bei der Umarbeitung die alte klare, präzise und durch die historischen Angaben und Hinweise auf die Praxis anregende geblieben ist; die neu hinzugekommenen Abbildungen, die namentlich auch zur Erläuterung der technischen Verfahren dienen, zeigen die vortreffliche Ausführung, wie wir sie bei der Verlagsbehandlung gewohnt sind.

Den Konstitutionsformeln ist ein breiterer Raum gewährt worden als bisher; zuweilen ist hierin wohl etwas zu weit gegangen, insofern Formeln wie



eigentlichen Sinne identisch sind, beide aufgeführt werden. Vielleicht liefse sich hier, sowie bei der Anführung thermochemischer Daten u. dergl. an Raum sparen, damit der Umfang des Werkes thunlichst innerhalb solcher Grenzen gehalten wird, daß seine Verbreitung eine so allgemeine werden kann, wie es seine Vortrefflichkeit verdient.

Seubert.

Handbuch der Stereochemie, von C. A. BISCHOFF und PAUL WALDEN.

II. Teil. Verlag von H. BECHHOLD, Frankfurt a. M. Preis 20 Mark.

Der nunmehr vorliegende II. Teil dieses verdienstlichen Werkes erfüllt vollkommen die Erwartungen, welche sich an das Erscheinen des I. Teils knüpften. Es ist den Verfassern gelungen, einen „BEILSTEIN“ der Stereochemie zu schreiben. Besonders hervorzuheben ist das wichtige Kapitel über Ringschlüsse, in welchem zum ersten Mal eine Übersicht der bekannten Ringsysteme gegeben ist. Bei diesem Kapitel wäre vielleicht eine etwas ausführlichere Fassung der sehr vollständigen Litteraturangaben erwünscht gewesen. Wenn auch das ganze Werk seiner Natur nach in erster Linie für den organischen Chemiker geschrieben ist, so ist es doch wegen der allgemeinen Bedeutung der Stereochemie auch für den Anorganiker von Wert, unsomehr, als darin auch der allerdings nicht sehr große Anteil der anorganischen Chemie eingehend berücksichtigt ist.

Johannes Thiele.

Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Ermittlung der Verbrennungswärme von organischen Verbindungen, von W. LOUGININE.

Moskau, 1894 (Russisch).

Die russische Litteratur ist nichts weniger als reich zu nennen an selbständigen Werken über physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden; das wenige, was vorliegt, ist meist älteren Datums oder zerstreut in selten gewordenen Dissertationen oder in einigen größeren Lehrbüchern der Physik. Außerdem ist die Meistzahl der russischen Lehrbücher mit einem chronischen Übel behaftet: ihre äußere Ausstattung ist herzlich schlecht, — dafür aber ist ihr Preis ein sehr mäßiger. Um so erfreulicher ist es daher, auf obiges Werk als auf eine seltene und angenehme Ausnahme hinweisen zu können; dasselbe ist selbständig in der Anlage, durchaus gründlich und erschöpfend in der Durchführung, und geradezu elegant in seiner Ausstattung, — vorzügliches Papier, großer und deutlicher Druck, meisterhafte Zeichnungen; im Preise annehmbar, repräsentiert sich dieser Großfolioband als eine in jeder Beziehung gelungene und aner kennenswerte Leistung. Seinem Inhalte nach zerfällt das Werk in drei Teile: I. Einleitung, welche das Kalorimeter, Thermometer, die Kalorie, den Versuchsraum, die Fehlerquellen behandelt (bis S. 32). II. Die eigentliche Beschreibung der Methoden zur Ermittlung der Verbrennungswärme, welche sich zergliedert a) in die Ermittlung im Sauerstoffstrom bei Atmosphärendruck, b) in Gegenwart von KClO_3 , c) in Gegenwart von Sauerstoff unter Druck; d) über das Eiskalorimeter, e) Ermittlung der Verbrennungs-

wärme des Wasserstoffs im Eiskalorimeter; — dieser II. Teil umfaßt 99 Seiten. III. Die Aufführung der Verbrennungswärmen sämtlicher bisher untersuchten organischen Körper enthaltend (40 Seiten). — Der Verf. des Werkes hat viele Jahre hindurch teils gemeinschaftlich mit seinem Lehrer BERTHELOT, teils selbständig mit thermochemischen Messungen sich befaßt; bei seinen Darstellungen schöpft er daher aus dem Schatz seiner Erfahrungen. Während nun das einen ähnlichen Titel führende unlängst erschienene Werk von BERTHELOT (*Traité pratique de calorimétrie chimique*) wesentlich nur der Beschreibung der vom Autor geschaffenen und angewandten Methoden und Prinzipien gewidmet ist, handelt das Werk von LOUGININE von sämtlichen behufs Ermittlung der Verbrennungswärme vorgeschlagenen Methoden, — dasselbe kann daher als eine notwendige Ergänzung des Leitfadens von BERTHELOT bezeichnet werden, welche, mit Sachkenntnis und Fleiß verfaßt, nur volle Anerkennung verdient. *Walden.*

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische, von D. DJAKONOW und W. LERMANTOFF. Mit 30 Abbildungen. Berlin, Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN. 154 Seiten. Preis 4 Mark.

Mit Recht sagt LERMANTOFF in der Vorrede des Buches, daß wirklich tüchtige Glasbläser selten eine Anleitung zum Erlernen ihrer Kunst zusammenstellen und herausgeben, während andererseits Männer von der Feder zumeist vom Handwerk nur wenig verstehen. Bei vorliegendem Buche trifft unzweifelhaft die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung im Glasblasen zusammen. Somit wird das Werk vielen willkommen sein, welche durch die eigene Fähigkeit, Kugel-, T- und U-Röhren oder ähnliche häufig gebrauchte Objekte herstellen zu können, den Glasbläser entbehren und damit Zeit (und Kosten) ersparen wollen.

Der Inhalt des Buches ist mit Geschick zusammengestellt, und bezüglich des Stoffes begegnen wir einer weisen Beschränkung. So kommt es, daß die Mehrzahl der gegebenen Vorschriften dem geübten Chemiker schon bekannt sind; aber ein Eingehen auf Herstellung komplizierter Glasapparate wäre kaum von Nutzen gewesen, da die zur Erlernung solcher Kunstfertigkeit erforderliche Zeit wohl kein chemischer Beruf erübrigt. Dennoch aber findet auch der ältere Chemiker zahlreiche Fingerzeige in dem Buche, welche ihm neu sein dürften, so die Vorschrift zur Herstellung eines Tubulus (S. 70), von doppelten Lötungen, von Kugeln für die DUMASSEsche Dampfdichte, von Zerstäubern, vielleicht auch von Glasperlen für Siedepunktsbestimmungen (S. 77).

Dem Anfänger jedoch kann das Werk von großem Nutzen sein und ihn schnell in den meist vorkommenden Fällen vom Glasbläser unabhängig machen, wenn ihm das Laboratoriumsgebläse nicht zu lange zur Verfügung steht. Denn sonst ist die Gefahr vorhanden, daß der Studierende im ersten Semester sich lieber mit Glasblasen beschäftigt, als mit den Anfangsgründen seiner Wissenschaft. Blasekünste, von denen der Verf. selbst sagt: „Diese Arbeit kann Kindern reiferen Alters zur Unterhaltung dienen“ (S. 76), besitzen auch für den jungen Studenten etwas Verführerisches.

Dem tüchtigen Handwerker wird das Buch in jeder Weise willkommen sein, und für ihn zumeist scheint es geschrieben. Ihm werden die gegebenen Vorschriften ohne Ausnahme bekannt sein; aber er findet bei jedem auch noch so kleinen Handgriffe, den er bisher erfahrungsgemäß als nützlich erkannt und

gewöhnheitsmäfsig angewandt hat, den Grund angegeben, weshalb dieser ihm bekannte Handgriff eben vorteilhaft sein mufs. Einem Glasbläser also, welcher mit Verständnis arbeiten und bei allen Einzelheiten seiner Thätigkeit wissen will, warum er sein Arbeitsobjekt nun gerade so und nicht anders handhaben mufs, um ein möglichst vollkommenes Resultat zu erzielen — einem solchen Arbeiter wird das Buch kaum fremd bleiben. Denn die gegebenen wissenschaftlichen Erklärungen sind durchweg auch für ihn verständlich; dies gilt allerdings nicht von dem letzten Kapitel über Thermometer, welches vielleicht vor den anderen etwas bevorzugt ist.

Es ist somit zu erwarten, zumal da auch die ganze Ausstattung des Buches nichts zu wünschen übrig läfst, dafs sich das Werk in kurzer Frist sowohl in studierten, wie in den Kreisen des Handwerks viele Freunde erwerben wird.

Moraht.

Berichtigung.

Band VII Seite 387 lies Gel statt Gelb.

„VII Seite 288 lies pektös statt piktös.

die
sich
oder
schl
den
elim
der
frisc
dem
gelö
viell
dah
zufr
lang
säur

gew
und
gesc
nich

Mün

Zeits
F.) 3
LUNC
[3] 4
Ame
29,

z

Über die Einschließung von Baryumchlorid durch Baryumsulfat.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und HARRY GEORGE PARKER.¹

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß das Baryumsulfat die Eigenschaft besitzt, bei seiner Fällung andere Substanzen mit sich zu reißen. Viele Analytiker untersuchten seither mit mehr oder weniger Genauigkeit die Bedingungen, von welcher diese Einschließung in verschiedenen Fällen abhängt, und suchten den Fehler, den dieselbe in analytischen Resultaten verursacht, möglichst zu eliminieren.² FRESSENIUS fand schon vor langer Zeit, daß einige der eingeschlossenen Salze, welche durch anhaltendes Waschen des frisch gefällten Baryumsulfats nicht beseitigt werden konnten, nach dem Glühen des Niederschlages doch teilweise von Wasser oder Säure gelöst wurden. Neuerdings hat J. J. PHINNEY³ gezeigt, daß bisweilen, vielleicht stets, diese Reinigungsart nicht vollständig ist. Es ist daher wohl von Wichtigkeit, eine neue Methode aufzufinden, welche zufriedenstellendere Resultate liefert. Wie FRESSENIUS⁴ schon vor langer Zeit festgestellt hat, ist es nicht genau, das Sulfat in Schwefelsäure zu lösen, wenn der Niederschlag Baryumsalze einschließt.

Schon lange hat man den Einfluß von Baryumchlorid, welches gewöhnlich zur Fällung der Schwefelsäure verwandt wird, beobachtet, und in den meisten Werken über quantitative Analyse wird vorgeschrieben, das Baryumchlorid zur Schwefelsäure zu gießen und nicht umgekehrt. Selbstverständlich ist diese Vorsichtsmaßregel

¹ Nach dem Manuskript der Verfasser deutsch von K. BAUMGÄRTEL in München.

² Eine teilweise Bibliographie des Gegenstandes giebt M. RIPPER, *Diese Zeitschr.* **2**, 36. Vergl. auch JANNASCH und RICHARDS, *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **39**, 321; **40**, 236. E. A. SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) **10**, 425. LUNGE, *Journ. prakt. Chem.* **40**, 239. F. W. MAR, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **[3] 41**, 288. P. E. BROWNING, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **[3] 45**, 399. J. J. PHINNEY, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **[3] 45**, 468. RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* **26**, 258; **29**, 67 etc.

³ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **[3] 45**, 468.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* **9**, 52.

nur angeraten, um obigen Fehler möglichst zu vermeiden. Ebenso ist allgemein bekannt, daß die Einschließung eine bedeutendere ist und infolgedessen zu hohe Resultate gefunden werden, wenn der Niederschlag beim Glühen zusammenschmilzt. Aber es ist bisher weder eine systematische Bestimmungsreihe zur Feststellung der günstigsten Bedingungen ausgeführt, noch eine exakte Methode aufgefunden, durch welche der Fehler vollständig eliminiert wird. In letzterer Absicht unternahmen wir diese Arbeit.

Während der ausführlichen, vor einigen Jahren abgeschlossenen Arbeit über das Atomgewicht des Kupfers¹ wurde versucht, die Schwefelsäure im Kupfersulfat nach der gewöhnlichen Methode zu bestimmen. Um den durch Einschluss von Baryumchlorid bedingten Fehler im Resultat auszugleichen, wurde der Niederschlag nach dem Wägen in reinem Natriumkarbonat geschmolzen und in der wässrigen Lösung der Schmelze das Chlor bestimmt, als Baryumchlorid berechnet und von dem Gesamtgewicht des Niederschlages subtrahiert. Das so erhaltene Resultat wurde noch durch zwei entgegengesetzt wirkende Fehler beeinflusst, durch die Löslichkeit des Baryumsulfats und das ungenaue Atomgewicht des Baryums; aber die Methode schien brauchbar zu sein und die lange gehegte Absicht, sie eingehender zu prüfen, wurde jetzt schliesslich ausgeführt.

Der Zweck vorliegender Arbeit war also folgender:

1. Es sollte festgestellt werden, ob eine genaue Bestimmung der Schwefelsäure dadurch erreicht werden könnte, daß man von dem Gewicht des Baryumsulfates das des in ihm gefundenen Baryumchlorids abzieht, und

2. sollten die Bedingungen gefunden, welche die Einschließung von Baryumchlorid verursachen, und somit der Weg gegeben werden, auf dem der Fehler am besten gänzlich vermieden werden kann.

Als Ausgangsmaterial diente eine Normallösung reiner Schwefelsäure (mit einem Gehalt von 3.2% H_2SO_4), von welcher Proben in fest verschließbare leichte Glasflaschen eingewogen wurden. Das zur Fällung benutzte Baryumchlorid war durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt werden; es wurde ebenfalls in Form einer Normallösung in den erforderlichen Mengen verwandt. Ebenso wurde das Natriumkarbonat öfters umkrystallisiert, und wie die Salpetersäure und alle zur Chlorbestimmung verwandten Reagentien auf einen eventuellen Chlorgehalt geprüft. Die verwandten platinigten Messing-

¹ Diese Zeitschr. 1, 150.

gewichte wurden mit großer Sorgfalt justiert und alle Gewichte auf das Vakuum reduziert. Bei jeder Analyse wurde das berechnete Gewicht der Filterasche in Abzug gebracht, überhaupt jede bei gewöhnlichen analytischen Arbeiten befolgte Vorsichtsmaßregel beobachtet, um die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen. Es ist angebracht, zuerst die Versuche zu besprechen, die den wahren Gehalt der sauren Normallösung bestimmten, obgleich dieselben erst im späteren Verlauf der Arbeit gemacht wurden, nachdem eine größere Erfahrung in der Methode selbst gewonnen war.

Um eine von der zu prüfenden Methode gänzlich verschiedene Kontrolle zu haben, wurde der Gehalt der Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt. Abgewogene Portionen der Lösung wurden mit gewogenen Mengen völlig reinen, schwach geglühten Natriumkarbonats, das in Platingefäßen 10mal nach einander umkrystallisiert worden war, fast neutralisiert. Die Neutralisation geschah in verdünnten Lösungen, so daß kein Substanzverlust durch Aufschäumen erfolgen konnte. Die verdünnten Lösungen wurden dann in Platinschalen auf ein kleines Volumen eingedampft, und der geringe, zur vollständigen Neutralisation erforderliche Rest Soda aus der verdünnten Normallösung zugefügt, wobei Methylorange als Indikator diente. Dieses Verfahren giebt leicht genaue Resultate innerhalb einer Fehlergrenze von $\frac{1}{100}\%$ (1:10000) und war ursprünglich für die Arbeit über Kupfer bestimmt.

I. 18.6132 g Schwefelsäurelösung erforderten 0.6254 g trockener Soda und 12.30 ccm Normalsodalösung (1 ccm = 0.001793 g Na_2CO_3) oder insgesamt 0.6475 g zur Neutralisation.

II. 20.3966 g Schwefelsäurelösung erforderten 0.6761 g trockener Soda und 18.50 ccm Normalsodalösung, insgesamt 0.7092 g zur Neutralisation.

Die Resultate dieser vollkommen identischen Analysen ergeben einen Gehalt von 3.214 % H_2SO_4 für die Schwefelsäurelösung. Nun war es von Wert, zu bestimmen, ob unter den günstigsten Bedingungen ähnliche Resultate durch die gewöhnliche Fällungsmethode erhalten werden konnten. Es wurden dabei alle später erörterten Vorsichtsmaßregeln beobachtet, um die Einschließung von Baryumchlorid auf ein Minimum zu beschränken und nur ein ganz geringer Überschuss von Baryumchlorid angewandt. Die Niederschläge wurden nach längerem Stehen mit der gerade genügenden Menge frisch destillierten Wassers gewaschen, um sie von jeder Spur Säure zu befreien, die Filtrate (je ca. 130 ccm) auf ein ganz kleines Volumen in Platinschalen eingedampft, längere Zeit stehen gelassen und durch kleine

Filterchen gegossen, um das gelöst gebliebene Baryumsulfat zu sammeln. Endlich wurde der ganze Niederschlag mit reinem Natriumkarbonat geschmolzen, die wässrige Lösung der Schmelze mit Salpetersäure angesäuert, das Chlor als Chlorsilber gefällt, in einem Goochtiiegel gesammelt und gewogen.

III. 10.2107 g Lösung gaben 0.7804 g unreines Baryumsulfat, nachdem es auf ein ausgewaschenes Filter gebracht und nach der Methode von BUNSEN ge-
glüht worden war. Im Filtrat wurden noch 0.0011 g Niederschlag gefunden und nur 0.0007 g Chlorsilber erhalten.

IV. 10.2189 g Lösung ergaben 0.7821 g Niederschlag, wenn man ihn in einen Goochtiiegel brachte und glühte.¹ Die Filtrate ergaben noch 0.0017 g, während man zusammen 0.0024 g Chlorsilber fand.

Wird in diesen beiden Bestimmungen das eingeschlossene Baryumchlorid nicht abgezogen, so ergeben die Resultate einen Gehalt von 3.215 resp. 3.221 % H_2SO_4 für die Lösung. Wird jedoch der Fehler berücksichtigt, so werden sie auf 3.213 und 3.215 % reduziert, und der Durchschnitt dieser verbesserten Resultate 3.214 % ist genau dem durch Alkalimetrie gefundenen gleich.

Aus diesen Analysen ergeben sich augenscheinlich drei Thatsachen:

1. dafs die vorgeschlagene Methode genaue und übereinstimmende Resultate liefern kann, wenn die Einschliessung von BaCl_2 nur gering ist;

2. dafs die Löslichkeit des Baryumsulfats leicht einen Fehler von etwa $\frac{1}{5}$ % verursacht, wenn diese Löslichkeit auch auf ein Minimum reduziert ist, und

3. dafs der Gehalt der analysierten Normallösung sehr nahe 3.214 % ist.

Indes zeigen diese Versuche nicht, dafs die Methode auch richtige Resultate giebt, sobald die Einschliessung gröfser ist, auch erklären sie nicht, welche Umstände diese Verunreinigung herbeiführen. Die erste dieser weiteren Fragen, welche auf einen etwaigen Chlorverlust des Baryumchlorids beim Glühen an der Luft fufst, möge zuerst erörtert werden.

Bei der folgenden Reihe von 17 Versuchen wurde die Fällung des Baryumsulfats wie gewöhnlich sehr nahe beim Siedepunkt der Lösungen vorgenommen. Die Niederschläge wurden vor dem Filtrieren ungefähr 1 Stunde digeriert und jeder mit fast 1 l siedenden

¹ Wenn guter Asbest verwandt wird — er ist nicht immer leicht zu erhalten —, eignet sich der Goochtiiegel vorzüglich für diesen Zweck. Vergl. JANNASCH und RICHARDS, MAR, BROWNING und PHINNEY etc. RIPPER mufs eine schlechte Qualität Asbest gebraucht haben. (*Diese Zeitschr.* 2, 36.)

den Wassers gewaschen. Das Baryumsulfat wurde immer mit dem Filter verglüht; wenn die ganze Papiermasse durch mäßige Hitze verkohlt wird, bevor man lebhaftere Verbrennung eintreten läßt, ist keine bedeutende Verschlechterung des Resultates durch Reduktion zu befürchten. Zum Beweise wurden zwei mit ihren Filtern verglühte Niederschläge mit wenig Schwefelsäure behandelt und abermals geglüht; eine Gewichtszunahme fand beide Male nicht statt. Ein Vergleich von Analyse III mit Analyse IV lehrt dasselbe: das eine Mal wurde der Niederschlag wie gewöhnlich behandelt, während er im zweiten Falle in einem geschützten Goochtiiegel geglüht wurde, in welchem eine Reduktion unmöglich war.¹

Nach dem Wägen des Niederschlages wurde das beigemengte Chlorid nach der in Analyse III und IV angewendeten Methode bestimmt. Die Resultate sind folgende:

Reihe I.

No. der Analyse	Gewicht der an- gewandten Lösung in g	Gemischter Niederschlag	Gefundenes AgCl	Gramme H ₂ SO ₄ auf 10 g Lösung	
				nicht- korrigiert	korrigiert
5	12.1626	0.9262	0.0025	0.3198	0.3193
6	11.6573	0.8913	0.0032	0.3211	0.3203
7	13.4319	1.0306	0.0091	0.3223	0.3202
8	11.8821	0.9096	0.0071	0.3215	0.3197
9	10.1826	0.7866	0.0143	0.3244	0.3202
10	10.1820	0.7844	0.0137	0.3236	0.3194
11	10.1962	0.7881	0.0152	0.3247	0.3201
12	10.2144	0.7870	0.0149	0.3236	0.3192
13	10.2030	0.7887	0.0133	0.3246	0.3207
14	10.1920	0.7800	0.0039	0.3214	0.3202
15	10.2454	0.7853	0.0032	0.3219	0.3209
16	10.2470	0.7840	0.0039	0.3214	0.3202
17	10.2214	0.7828	0.0046	0.3216	0.3203
18	10.1846	0.7789	0.0039	0.3212	0.3200
19	10.1846	0.7788	0.0042	0.3212	0.3199
20	10.2286	0.7850	0.0057	0.3223	0.3206
21	10.2166	0.7812	0.0052	0.3212	0.3196

Mittel: 0.3200

Wirklicher Gehalt an H₂SO₄: 0.3214

¹ Diese Beobachtung stimmt mit derjenigen von M. RIPPER nicht überein. (Diese Zeitschr. 2, 36.) Vielleicht nahm RIPPER seine Verbrennung bei höherer

Die Gründe für die Verschiedenheit der aus der Tabelle ersichtlichen eingeschlossenen Baryumchloridmengen werden später erörtert werden. Es genügt hier der Hinweis, daß in der unkorrigierten Kolonne der Wert zwischen 0.3198 g (Analyse 1) und 0.3247 g (Analyse 8) schwankt oder 1.77 % beträgt, während die korrigierte Kolonne eine größte Differenz von nur 0.53 % aufzuweisen hat (0.3192 g in Analyse 12 gegen 0.3209 g in Analyse 15). Die 17 Analysen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, eine mit bedeutendem Einschluss und dem korrigierten Mittelwert 0.3199 g (No. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), und eine mit geringem Einschluss und dem korrigierten Mittelwert 0.3201 g (No. 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21). Die fast genaue Übereinstimmung dieser Mittelwerte beweist zur Genüge, daß die Methode befriedigende Resultate auch bei sehr beträchtlichem Einschluss liefern kann, und somit, daß keine wesentlichen Mengen des im Baryumsulfat eingeschlossenen Chlors beim Glühen entweichen.

Die einzelnen Abweichungen sind zweifelsohne hauptsächlich durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in saurer Lösung verursacht, daher kommt auch das Fehlen von fast $\frac{1}{2}$ % im schließlichen Mittelwert. In den Analysen 14, 15, 16 und 17, bei denen der Mittelwert höher als bei den anderen ist, wurde ein großer Überschuss von Baryumchlorid angewandt, welches jedenfalls die Löslichkeit des Sulfats vermindert. Der in Lösung verbliebene Rest wurde bei keiner Analyse bestimmt, weil die Resultate den Erfolg der gewöhnlichen analytischen Methode zeigen sollten, und sich besser untereinander als mit den Ergebnissen einer absolut sicheren Methode vergleichen ließen.

Überdies ist die Beobachtung interessant, daß der von der Einschließung herrührende Fehler gewöhnlich beinahe den durch die Löslichkeit des Sulfats verursachten aufwiegt, so daß das schließliche unkorrigierte Resultat dem wahren Gewicht beinahe gleich kommt; man muß den Niederschlag zu dem Zwecke nur mit der gehörigen Sorgfalt behandeln, wie es in den Analysen 14 bis 20 geschehen ist. Der Durchschnitt der unkorrigierten Resultate beträgt 0.3215 statt 0.3214 g.

Da das aus 0.8 g Baryumsulfat erhaltene Chlorsilber zwischen 0.0005 g (No. 3) und 0.0152 g (No. 10) variierte, so war es wichtig,

Temperatur vor. Jedenfalls bemerkt er mit Recht, daß eine geringe Reduktion bei seiner Arbeit eine viel bedeutendere Differenz verursacht, als bei der unsrigen.

die genauen Bedingungen der Einschließung zu bestimmen, der Zweck mehrerer der oben angeführten Analysen. Die beiden Analysen 18 und 19 können als Typen für die gewöhnliche Arbeitsmethode gelten. Das Volumen der Schwefelsäure betrug etwa 50, das des Baryumchlorids etwa 20 ccm, letzteres war im geringen Überschufs vorhanden und wurde allmählich in die erstere Lösung eingegossen.

Reihe II.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
18	0.7789	0.0039	0.0050
19	0.7788	0.0042	0.0054
Mittel:			0.0052

Um zu bestimmen, ob ein Überschufs von Baryumchlorid die Einschließung erhöht, wurde eine ähnliche Bestimmungsreihe mit der doppelten zur Fällung erforderlichen Menge Baryumchlorid ausgeführt:

Reihe III.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
14	0.7800	0.0039	0.0050
15	0.7853	0.0032	0.0041
16	0.7840	0.0039	0.0059
17	0.7828	0.0046	0.0050
Mittel:			0.0050

Da dieses Mittel nicht gröfser als das vorhergehende (0.0052) ist, so konnte nach der vollendeten Fällung keine Einschließung stattgefunden haben, und die einzige Wirkung des überschüssigen Baryumchlorids war die Verminderung der Löslichkeit des Niederschlages (siehe S. 418). In der nächsten Reihe wurde die Schwefelsäure zum Baryumchlorid anstatt umgekehrt gegossen:

Reihe IV.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
9	0.7866	0.0143	0.0182
10	0.7844	0.0137	0.0175
11	0.7881	0.0152	0.0193
22	0.7832	0.0156	0.0199

Mittel: 0.0187

Mittel von Reihe II und III: 0.0051

Diese Resultate bestätigen die Notwendigkeit der alten Regel, das Baryumsalz immer zum Sulfat zu gießen, wenn diese Regel überhaupt noch einer Bestätigung bedarf.

Bei all diesen Versuchen wurde eine geringe Menge — etwa $\frac{1}{4}$ ccm — starker Salzsäure vor der Fällung zur Schwefelsäure gegeben. Um festzustellen, ob diese Säure von Bedeutung für die Einschließung sei, wurden vier Versuche mit bedeutend gesteigerten Säuremengen ausgeführt. Bei No. 12 und 13 wurden ca. 10 ccm starker Säure zugesetzt, und bei No. 23 und 24 volle 20 ccm. Die ersten beiden wurden längere Zeit stehen gelassen, damit die Niederschläge, welche sich aus stark sauren Lösungen nur langsam abscheiden, Zeit zum Absitzen hatten; die beiden anderen wurden nach 1 Stunde filtriert und zwar mit einem Verlust von 10 % Niederschlag.

Reihe V.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
12	0.7870	0.0149	0.0189
13	0.7887	0.0133	0.0169
23	0.7211	0.0266	0.0369
24	0.7286	0.0223	0.0306

Mittel: 0.0264

Mittel von Reihe II und III: 0.0051

Die Gegenwart freier Salzsäure steigert somit die Einschließung enorm.

Um nun unter sonst gleichen Bedingungen den Einfluss der Verdünnung festzustellen, wurden zwei gleiche Lösungen wie bei Reihe I mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und darin die Fällungen vorgenommen.

Reihe VI.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
25	0.7676	0.0023	0.0030
26	0.7701	0.0024	0.0031

Mittel: 0.0031

Mittel von Reihe II und III: 0.0051

Je verdünnter also die Lösung ist, desto geringer ist die Einschließung, doch nicht in genauer Proportion. Bisher hatte man stets das Fällungsmittel in einem äußerst feinen Strahl unter beständigem Umrühren an der Wand des Becherglases herabfließen lassen. Es hatte sich bei früheren Analysen gezeigt, daß diese Operation ein viel wirksameres Mittel zur Verhütung der Einschließung sei, als der wenn auch noch so langsame Zusatz in einzelnen Tropfen.

Zwei Versuche mit sehr schnellem Zusatz des Chlorbaryums lieferten nachstehende Ergebnisse:

Reihe VII.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
20	0.7850	0.0057	0.0073
21	0.7812	0.0052	0.0067

Mittel: 0.0070

Wie zu erwarten war, ist die Verunreinigung hier eine größere als in Reihe II, III und VI, aber geringer als in Reihe IV und V.

Wir haben mit dieser Arbeit nicht beabsichtigt, die Untersuchung auf die Einschließung anderer Chloride auszudehnen, was den Gegenstand naturgemäß in hohem Grade komplizieren würde.

Sehr interessant ist die Wahrnehmung, daß die Einschließung eher von der Gegenwart des Chlors, als von der des Baryums abhängt, denn die Salzsäure erhöhte sie fast gerade so wie ein gleichwertiger Überschufs von Baryumchlorid. Sehr interessant ist auch die Tatsache, daß sorgfältig ausgewaschenes chlorbaryumhaltiges Baryumsulfat durch monat- oder jahrelanges Stehen unter reinem Wasser etwas von seiner Verunreinigung verliert. Daraus läßt sich schließen, daß ein sorgfältiges Studium der Erscheinung vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte aus genügenden Aufschluß über das Wesen solcher Einschließungen im allgemeinen geben könnte, und wir hoffen hier eine Sammlung geeigneter Daten für diese Aufgabe erhalten zu haben.¹ Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit der Lösung eines analytischen Problems.

Auf den ersten Blick scheinen die hier erörterten Thatsachen den von F. W. MAR² und P. E. BROWNING festgestellten zu widersprechen. Dieselben empfehlen Anwesenheit starker Salpeter- und Salzsäure bei der Fällung. Indessen ist zu bedenken, daß diese Analytiker das Baryum mit einem Überschufs von H_2SO_4 fällten, und daß daher eine bedeutende Einschließung eine sehr kleine Differenz bei ihrer Analyse verursachte.

Zur Bestimmung von Schwefelsäure aber mit einem Überschufs von Baryum ist nichts nachteiliger als die Zugabe großer Mengen Salzsäure, was nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden kann.

MAR sagt ganz richtig, daß ein großer Überschufs von Schwefelsäure nötig ist, um in stark sauren Lösungen die rasche Fällung alles Baryums zu erreichen. Wenn FRESSENIUS gewußt hätte, daß ein Überschufs eines gleichen Ionen in der Lösung die Löslichkeit eines Niederschlages vermindert, so hätte er wohl nicht die Löslichkeit des Baryumsulfats in einer konz. Lösung von Baryumchlorid mit seiner Löslichkeit in reinem,³ oder freie Salzsäure enthaltendem Wasser verwechselt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind:

1. Die Einschließung von Baryumchlorid durch Baryumsulfat verursacht bedeutende Fehler.
2. Die Einschließung ist bedeutender in konzentrierten als in verdünnten Lösungen, größer bei Gegenwart als bei Abwesenheit

¹ Über die Behandlung eines analogen Gegenstandes siehe E. A. SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 425.

² *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 41, 288; 45, 399.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 52.

von Salzsäure, und gröfser, wenn man das Sulfat zum Baryum fügt als umgekehrt.

3. Unter den gewöhnlichen Bedingungen sorgfältiger Fällung bei Gegenwart einer geringen Menge freier Säure wird der durch Einschliessung entstehende Fehler beinahe durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser oder Säuren ausgeglichen; diese Löslichkeit mufs bei sorgfältigem Arbeiten berücksichtigt werden.

4. Der aus dieser Einschliessung entstehende Fehler kann mit grofser Genauigkeit korrigiert werden, wenn man das vom Niederschlag festgehaltene Chlor bestimmt, und das Gewicht des entsprechenden Chlorbaryums von dem Gesamtgewicht des Niederschlages abzieht.

Die Einschliessung von Eisen und anderen Substanzen durch Baryumsulfat wird im hiesigen Laboratorium weiter studiert.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1895.

Über Farbe, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes.

Von

W. SPRING.¹

(Nach der ausführlichen Arbeit, veröffentlicht im *Bull. de l'Académie de Belgique* [März 1895], zusammengestellt vom Verfasser.)

Alle Forscher, die über das Wasserstoffsuperoxyd gearbeitet haben, stimmen darin überein, daß sie diesen Körper sowohl in wässriger Lösung, wie in fast reinem Zustande als farblos bezeichnen. Man hat dasselbe früher vom Wasser angenommen, bis BUNSEN nachgewiesen hat, daß diese Anschauung eine irrige war. Er zeigte, daß bei einer Schichtdicke von 2 m das Wasser eine blaue Farbe hat, und daß bei einer noch größeren Dicke von $7\frac{1}{2}$ m die Farbe grünblau ist.² Ich habe jedoch schon vor längerer Zeit nachgewiesen,³ daß die Farbe des Wassers nicht von der Dicke der durchstrahlten Schicht abhängig ist. Völlig reines Wasser zeigt eine blaue Farbe, wie dick man auch die Schicht nehmen mag. Nur die Nuance ändert sich mit Vergrößerung der Schicht, indem die Farbe tiefer wird. Die grünen mehr oder weniger hervortretenden Farbtöne beruhen auf einer gelben Fluorescenz-Erscheinung, welche entsteht durch das Spiel des weißen Lichtes auf den kleinen Partikelchen, die in fast jedem Wasser suspendiert sind.

Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob ein ähnlicher Irrtum, wie einst in Bezug auf die Farbe des Wassers, nicht auch beim Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen wäre. Vielleicht gilt dieser Körper nur für farblos, da er bis jetzt nur in zu dünnen Schichten untersucht worden ist.

Die Untersuchung des optischen Verhaltens des Wasserstoffsuperoxydes hat nicht nur nebensächliches Interesse, da ja doch eine gewisse Aufklärung über die Konstitution dieser Substanz davon

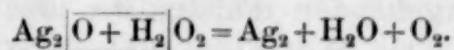
¹ Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von EDMUND THIELE, München.

² *Ann. Chem.* 72, 44.

³ *Bull. Acad. Belge* [3] 5, 55; [3] 12, 814.

zu erwarten ist. Besonders diese Überlegung hat mich bewogen, vor den Schwierigkeiten nicht zurückzuschrecken, welche sich bei der Darstellung größerer absolut reiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd in den Weg stellen. Denn eine genügende Menge dieses Körpers mußte vorhanden sein, um die Untersuchung in einer entsprechenden Schichtdicke ausführen zu können.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird meistens betrachtet als eine Verbindung zweier Hydroxylgruppen HO—OH, deren jede als Rest eines Moleküls H_2O angesehen werden kann. Die Bindung zwischen H und O wäre dann von gleicher Art wie beim Wasser. Eine solche Konstitutionsformel würde leicht die Bildung von Glykolen durch Einwirkung von H_2O_2 auf gewisse Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erklären. Viele andere Reaktionen bleiben dabei jedoch dunkel, so die reduzierende Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxydes beim Zusammenbringen mit oxydierenden Substanzen, ein Vorgang, der doch darauf hinweist, daß durch die vorliegende Bindung des H und O die chemischen Eigenschaften dieser beiden Elemente nicht gesättigt sind. TRAUBE¹ betrachtet das Wasserstoffsuperoxyd als eine besondere Molekularverbindung. Das Molekül O_2 besitzt noch zwei Wertigkeiten, unabhängig von denen, welche das Molekül O_2 zusammen halten, so daß sich das Molekül O_2 ähnlich verhält, wie das einatomige Molekül des Quecksilberdampfes, das ja auch noch über zwei Wertigkeiten verfügt. Die beiden Wasserstoffatome sind dann nur schwach an das O_2 gebunden. Die reduzierenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes würden also immer hervortreten, wenn die Gruppe H_2 Gelegenheit findet, seine chemische Anziehung durch Zusammentritt mit dem Sauerstoff einer anderen Substanz zu sättigen. So z. B. würde die Reduktion des Ag_2O nach folgendem Schema vor sich gehen:



Der Sauerstoff des Silberoxyds wird also nicht durch einen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes gebunden, unter Bildung eines Moleküls O_2 , sondern von der Gruppe H_2 unter Bildung von H_2O und O_2 . Das Wasserstoffsuperoxyd enthält den Sauerstoff in weniger fest gebundener Form, als wenn die Bindung eine wahre atomistische wäre. Nach Analogie mit den Beobachtungen über die Veränderung der Eigenschaften eines Elementes, je nach der Art, in welcher

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1111.

es an andere Elemente gebunden ist, kann man dann schliessen, dafs die besonderen Eigenschaften der O_2 -Gruppe im Wasserstoffs-superoxyd sich noch geltend machen können, wenn man die Konstitutionsformel von TRAUBE annimmt, was jedoch nicht der Fall ist, wenn im Wasserstoffs-superoxyd wirklich Atombindungen vorhanden wären.

Um zu zeigen, wie derartige Bindungsunterschiede in den optischen Eigenschaften des Körpers zum Ausdruck gelangen, möge kurz auf die Farbenunterschiede einer besonderen Reihe von Körpern hingewiesen werden. Es sind dies die Derivate des Ammoniumjodids. $(C_2H_5)_4NJ$ bildet farblose Krystalle. Die färbende Kraft des Jods scheint hier also ausgelöscht zu sein. Das Tetraäthylammoniumjodid bildet nun aber unter Anlagerung von ein und mehreren Molekülen Jod Verbindungen, und diese sind grüne und violette krystallinische Substanzen. Hier ist das Jod in einem Zustande schwächerer Bindung, und die ihm eigene Farbe gelangt zuerst in modifizierter, dann in intensiver Form zur Geltung. Man kann also vermutlich aus dem mehr oder weniger deutlichen Auftreten gewisser Eigenschaften der Elemente auf ihre festere oder losere Bindung schliessen.

Betrachten wir nun von diesem Standpunkt aus das Wasserstoffs-superoxyd!

Der Sauerstoff O_2 ist kein gänzlich farbloser Körper. OLZEWSKI¹ giebt an, dafs flüssiger ozonfreier Sauerstoff eine deutlich blaue Farbe zeigt bei einer Schichtdicke von 30 mm. Wird andererseits Sauerstoff O_2 verdichtet zu O_3 , dem Ozon, so nimmt das Farbvermögen derart zu, dafs schon eine Schicht von 1 mm deutlich blaue Farbe besitzt. Im flüssigen Zustand ist das Ozon nach OLZEWSKI dunkelblau bei einer Schicht von 2 mm.²

Nach dem vorhergehenden müßten wir also erwarten, dafs das Wasserstoffs-superoxyd eine Farbe von um so tieferem Blau zeigen müßte, je weniger der Sauerstoff seine chemische Eigenheit in dieser Verbindung eingebüßt hat.

Dies sind in kurzem die Überlegungen, welchen die vorliegende Arbeit ihren Ursprung verdankt.

Da mir eine verhältnismäfsig grofse Menge aufsergewöhnlich reinen Wasserstoffs-superoxydes zur Verfügung stand, habe ich zu-

¹ Chem. Zeitg. (1891), 66.

² Monatsh. Chem. 8, 69.

gleich auch das spez. Gewicht und die bis jetzt noch nicht bestimmte Oberflächenspannung dieses Körpers ermittelt.

Darstellung des reinen Wasserstoffsuperoxydes. — Seine Explosivität.

Um ein für die beabsichtigte Ermittlung der Farbe des Wasserstoffsuperoxydes genügend reines Präparat zu erhalten, war es unumgänglich notwendig, dasselbe durch fraktionierte Destillation zu reinigen. HANRIOT hat schon 1885 gezeigt,¹ daß dieselbe ausführbar ist. Neuerdings hat R. WOLFFENSTEIN² interessante Versuche veröffentlicht, die ebenfalls beweisen, daß es möglich ist, Wasserstoffsuperoxyd der fraktionierten Destillation im Vakuum zu unterwerfen, ohne dabei eine beträchtliche Menge des Körpers zu zerstören.

Für die Darstellung meines Präparates habe ich ungefähr 20 kg einer 9⁰/₀igen Wasserstoffsuperoxydlösung verarbeitet. Dieses war zum Teil nach der Methode von J. THOMSEN dargestellt, zum Teil von der Fabrik von KÖNIGSWARTER & EBELL bezogen.

Die Lösung wurde in einzelnen Portionen im Vakuum auf dem Wasserbade eingeeengt, bis sie ungefähr einen Gehalt von 40—50⁰/₀ H₂O₂ besaß. Die Bestimmung geschah durch Titrieren mit Permanganat in saurer Lösung. Diese Lösung von 40—50⁰/₀ war vollkommen klar, aber bei einer Schichtdicke von 5 m war sie von dunkelgelber chlorähnlicher Farbe. Durch Behandeln mit Äther und erneutes Lösen in reinem Wasser bleibt im Äther eine gelbe organische Substanz zurück. Nach neuem Einengen wurde wieder mit Äther extrahiert, dieser durch Destillation entfernt und die zurückbleibende H₂O₂-Lösung im Vakuum getrocknet. Es blieb ein Produkt mit 90⁰/₀ H₂O₂ zurück, welches im Vakuum destilliert wurde. Dasselbe zeigte wiederum 90⁰/₀ H₂O₂ und wurde nun der fraktionierten Destillation unterworfen. Man kann den Fortschritt der Konzentration sehr leicht beobachten. So lange noch eine Lösung von H₂O₂ in Wasser destilliert, sind die vom Kühler in die Vorlage fallenden Tropfen verhältnismäßig groß. Je mehr aber das Wasser verschwindet, um so kleiner werden die Tropfen, und endlich ist an ihrer Stelle ein feiner fortlaufender Faden zu sehen. Im Destillat läßt sich dann kein Wasser mehr nachweisen (siehe weiter unten). Diese Fraktionen wurden gesammelt und für die Bestimmung des spez. Gewichtes und der Oberflächenspannung

¹ *Compt. rend.* 100, 56, 172.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3307.

benutzt. Ich erhielt so 212 g H_2O_2 , die ein Volum von ungefähr 140 ccm bei 13° ergaben.

Ich will hier, besonders für diejenigen Fachgenossen, welche etwa die Absicht haben sollten, die Darstellung des reinen Wasserstoffsuperoxydes auf dem Wege der fraktionierten Destillation zu unternehmen, von einem Unfall berichten, der mir bei dieser Arbeit zustiefs und der leicht unangenehme Folgen hätte haben können. Ich hatte die Destillation beendet, der Apparat war geöffnet und die Vorlagen, welche die einzelnen Fraktionen enthielten, entfernt, als ohne irgend welche bestimmbare Ursache die geringe Menge H_2O_2 , welche die Innenwände des Kühlrohres benetzte, mit furchtbarer Heftigkeit explodierte. Der ganze, mit einem doppelten Mantel umgebene Glaskühler war verschwunden und das Glas als feiner Sand zurückgeblieben. Der Stopfen, welcher den Kolben mit dem Kühler verband, war vollständig zertrümmert, und ein wiedergefundenes Stück maß kaum 4 mm. Da ich mich selbstverständlich neben dem Apparat befand, erlitt ich mehrere Schrammen im Gesicht und eine Verletzung des linken Auges. — Das Wasserstoffsuperoxyd verhält sich also wie fast alle Explosivkörper: die Lösung in Wasser ist ganz ungefährlich, sobald es sich jedoch in reinem trockenen Zustande befindet, zersetzt es sich ebenso heftig oder in noch höherem Grade, wie Chlorstickstoff oder Nitroglycerin.

Spezifisches Gewicht des Wasserstoffsuperoxydes.

Das nach der beschriebenen Methode dargestellte H_2O_2 wurde mit Eis gekühlt und durch Ansaugen in ein Pyknometer gefüllt, dessen Volum mit reinem Wasser bestimmt war. Bei der Einführung der Substanz bemerkt man geringe Gasentwicklung, die von einer beginnenden Zersetzung herrührt, indessen bald aufhört. Die Füllung wurde mehrere Male wiederholt, um den Apparat auszuspielen. Aus diesem Grunde wurde auch ein Pyknometer von sehr geringem Inhalt benutzt, welches, bei 15° , 5.0178 ccm enthielt.

Das Gewicht der vom Pyknometer aufgenommenen Substanz wurde übereinstimmend gefunden zu 7.5247 g (reduziert auf den leeren Raum) bei 1.5° . Das spezifische Gewicht ist demnach
$$= \frac{7.5247}{5.0178} = 1.4996.$$
 THÉNARD fand 1.453, sein Produkt war aber wahrscheinlich nicht absolut trocken.

Kontrollversuch: Der Gehalt der angewandten Substanz wurde mit Hilfe von Kaliumpermanganat bestimmt. Mit einer in

$\frac{1}{10}$ ccm geteilten Pipette wurde 1 ccm Substanz bei 0° entnommen. Diese Menge wurde verdünnt mit ungefähr 100 ccm einer 5%igen Salzsäure. Sie entfärbte 74.5 ccm der Permanganatlösung, von welcher 1 ccm 0.020105 g H_2O_2 entsprach. Die 74.5 ccm ergeben also 1.4978225 g H_2O_2 . Die Zahl ist etwas kleiner als die vorher gefundene 1.4996, und es berechnet sich daraus, daß die angewandte Substanz 99.88% H_2O_2 enthielt. Der Rest 0.12 ist nicht notwendigerweise Wasser, es könnte nach BERTHELOT H_2O_3 sein, das jedenfalls dichter als H_2O_2 ist. Die reduzierende Kraft gegenüber dem KMnO_4 würde allerdings nicht verschieden sein, wenn wir annehmen, daß dieselbe eine Wirkung des Wasserstoffes und nicht des Sauerstoffes ist.

Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes.

Die Größe der Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes ist von besonderer Wichtigkeit bei den Erscheinungen der Zersetzung dieses Körpers. Eine solche Zersetzung wurde beobachtet, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd in Kontakt bringt mit verschiedenen chemisch wirkungslosen pulverförmigen Substanzen, oder selbst wenn es gewisse Metalle, wie Gold und Platin, benetzt.

Ich beabsichtige später zu zeigen, wie diese rätselhaften Erscheinungen aus der Oberflächenspannung ihre Erklärung finden. Heute möchte ich mich beschränken, auf den großen Unterschied hinzuweisen, welcher zwischen der Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes und der des Wassers besteht. Für die Bestimmungen wurde die Methode angewandt, nach welcher mittels des Kathetometers die Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillarröhre, verglichen mit der des Wassers, gemessen werden. Es wurde hierzu ganz frisch durch fraktionierte Destillation dargestelltes Wasserstoffsuperoxyd verwandt. Die Steighöhe wurde übereinstimmend gefunden zu 12.35 mm bei 9.6° (Mittel von vier Messungen bei größter Abweichung von 0.06 mm). Die Steighöhe des Wassers in derselben Kapillarröhre wurde gefunden zu 40.55 mm bei 10° . Daraus berechnet sich nach den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN,¹ das spezifische Gewicht des Wasserstoffsuperoxydes zu 1.4996 angenommen, die Oberflächenspannung = 3.5374. Die des Wassers ist für die gleiche Temperatur 7.750. Da $\frac{3.5374}{7.750} = 0.456$, so ist die Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxydes mehr als halb so

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN (1894) S. 44.
Z. anorg. Chem. VIII.

klein, wie die des Wassers.¹ Sie ändert sich außerordentlich, sobald die Substanz nicht ganz wasserfrei ist, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht. Eine Lösung von 93.6% H_2O_2 hat eine Steighöhe von 25 mm in derselben Kapillarröhre (12.35 für die reine Substanz). Der Gehalt von 6.4% H_2O vermehrt also die Oberflächenspannung um 102.5%! Eine Lösung von 50.13% H_2O_2 zeigte eine Steighöhe von 28 mm. Die Änderung in der Steighöhe ist also nicht proportional dem Gehalt der Lösungen, denn der größte Unterschied zeigt sich zwischen der reinen Substanz und den nur wenige Prozent Wasser enthaltenden Lösungen.

Farbe des Wasserstoffsuperoxydes.

Die Beobachtung der Farbe des Wasserstoffsuperoxydes und die Vergleichung mit der des Wassers geschah in horizontal aufgestellten, durch Planplatten verschlossenen Glasröhren von verschiedener Länge. Die Flüssigkeiten wurden durch seitlich angebrachte Ansätze eingefüllt. Die Röhren in der Länge von 1—5 m wurden gegenüber einer weißen Porzellanplatte, auf welche das Tageslicht fiel, aufgestellt, und, um jedes seitliche Licht auszuschließen, mit schwarzem matten Papier umhüllt. Für die Vergleichung der Farben war die Beobachtung verschieden dicker Flüssigkeitsschichten erforderlich. Da es jedoch nicht anging, die Röhren zu verkürzen oder zu verlängern, um für das Auge eine gleich starke Nuance zu erhalten, wurde als Vergleichsmittel eine andere Substanz genommen, die sich in einem mit Planplatten verschlossenen keilförmigen Gefäß befand. Es genügte, dieses Gefäß vor oder zurück zu schieben, bis für das Auge die durch die zu beobachtende Flüssigkeitsschicht und durch das keilförmige Gefäß erhaltenen Nuancen gleich stark waren, und dann die betreffende Schichtdicke des keilförmigen Gefäßes zu messen. Es konnten so die zu untersuchenden Farbnüancen am sichersten mit einander verglichen werden. Als Maß wurde eine Lösung von Kupferchlorid in Wasser, enthaltend 0.9748 g CuCl_2 auf 100 ccm Wasser, angewandt. Die Tiefe der Farbe einer solchen Lösung ist mit der Färbung der in Betracht kommenden Schichtdicke vergleichbar. Man kann aber nicht eine doppelt so lange Schicht mit einer Kupferchloridlösung von doppeltem Gehalt vergleichen, denn zwischen dem Gehalt der Lösung und

¹ In Wirklichkeit muß sie noch kleiner ausfallen, da in der Rechnung die Dichte 1.4996 angenommen wurde, welche für 1.5° und nicht für 10° gilt.

der Farbnuance bestehen keine einfachen Beziehungen. Ich werde an anderer Stelle auf diesen interessanten Punkt zurückkommen und möchte jetzt nur bemerken, daß die vorliegenden Vergleichen der Farbnuancen nur für die Lösung von 0.9748% Gehalt gültig sind.

Es wurde nun zuerst reines Wasser, nach der von mir 1883 beschriebenen Methode dargestellt, mit der Kupferchloridlösung verglichen. Das Ergebnis war: Eine Schicht von 5 m Wasser hatte dieselbe Nuance, wie eine Schicht von 11 mm der Kupferchloridlösung. Das Verhältnis beider ist also 5000 : 11. Um diese Zahlen auf das Gewicht der angewandten Substanzen zu beziehen, setzen wir das Gewicht einer 5 m langen Wassersäule mit dem Querschnitt von 1 qcm, gleich $1 \times 500 \text{ ccm} = 500 \text{ g}$. Die Kupferchloridlösung ergibt bei der Länge von 11 mm mit 1 qcm Querschnitt für das trockene CuCl_2 berechnet: 0.0107228 g. Also haben wir $\frac{500}{0.010723} = 47015$, das heißt: das Kupferchlorid in einer Lösung von 0.9748% Gehalt besitzt eine 47015 mal so starke Farbkraft als das Wasser.

Das Wasserstoffsuperoxyd ergab folgende Resultate:

I. Versuch. Eine Röhre von 1 m Länge wurde vorsichtig mit destilliertem 98%igem H_2O_2 gefüllt. Die Flüssigkeit erschien undurchsichtig, was jedenfalls von der Menge kleiner Gasbläschen herrührte, — ohne Zweifel Sauerstoff, der durch Zersetzung des H_2O_2 beim Kontakt mit dem trockenen Glas entstanden war. Nach Verlauf einer Viertelstunde zeigte die Schicht eine gelbliche Farbe, etwas später erschien sie grünlich. Die Röhre wurde nun senkrecht gestellt, um das Aufsteigen der Blasen zu erleichtern. Nach einigen Stunden hatte die Entwicklung des Gases aufgehört, und die nun wieder horizontal gelegte Röhre zeigte in der Durchsicht eine blaue Farbe, allerdings noch mit einem Stich ins Grüne. Ich glaube bestimmt, daß diese grünliche Nuance nicht dem Wasserstoffsuperoxyd zukommt¹ und daß die Farbe desselben blau wie die des Wassers ist, nur von einer tieferen Nuance.

Ich habe dann versucht, diese Farbkraft quantitativ zu bestimmen; trotz der Schwierigkeit bei der mangelnden Reinheit der Farbe und obgleich die erhaltenen Zahlen nur als angenäherte zu betrachten sind, möchte ich sie doch anführen. Die blaue Farbe

¹ Ich konnte 1883 (siehe die Arbeit über die Farbe des Wassers) nachweisen, daß eine Flüssigkeit durch die Anwesenheit kleiner, selbst farbloser Teilchen im durchfallenden Lichte gelb erscheint. Ist nun die Flüssigkeit selbst blau, so ergibt sich als resultierende Farbe grün.

der 1 m langen Wasserstoffsuperoxydschicht ergab sich als gleichwertig mit 6 mm der Kupferchloridlösung. Wenn man diese Zahlen, wie beim Wasser, auf das Gewicht der angewandten Substanz bezieht, so haben wir: Eine Säule Wasserstoffsuperoxyd von 1 m Länge bei 1 qcm Querschnitt wiegt 100×1.50 (spez. Gew. des H_2O_2) = 150 g, die Säule Kupferchloridlösung ergibt bei 6 mm Länge und 1 qcm Querschnitt für das trockene Kupferchlorid 0.0058488 g, also $\frac{150}{0.0058488} = 25648$. Verglichen mit der für Wasser erhaltenen Zahl ergibt sich: $\frac{47015}{25648} = 1.83$, also ist, bezüglich der Farbkraft, eine Schicht von 1 m H_2O_2 gleichwertig mit einer solchen von 1.8 m H_2O .

II. Beobachtung. Kontrollversuch. Da das 98%ige Wasserstoffsuperoxyd Gasentwicklung gegeben hatte, machte ich einen zweiten Versuch mit einer weniger konz. Lösung, enthaltend 80 g H_2O_2 auf 100 ccm. Es wurde beobachtet, daß von dieser Lösung eine Schicht von 1.90 cm die gleiche blaue (noch etwas grünliche) Nüance gab, wie eine Schicht von 2.52 cm reinen Wassers. Die betreffende Säule der H_2O_2 -Lösung enthält an Gewicht 152 g H_2O_2 , welche auf 100 cm Schicht verteilt sind. Es enthält also diese Schicht von 1.90 ccm circa 90 cm reines Wasser. Da das Wasserstoffsuperoxyd nach dem vorhergehenden Versuch eine 1.83 mal stärkere Farbkraft als das Wasser hat, sind die 100 cm H_2O_2 gleichwertig mit $100 \times 1.83 = 183$ cm reinen Wassers, also ergibt sich für die ganze Schicht der H_2O_2 -Lösung $183 + 90 = 273$ cm, während 252 cm gefunden wurden. Diese Differenz von 8% dürfte wahrscheinlich daher rühren, daß die Zahl 1.83 zu hoch gefunden wurde, da der entwickelte Sauerstoff die Lösung noch in geringem Maße trübte. Die Rechnung zeigt, daß, um genau 252 cm zu erhalten, die Beziehungen sein müßten:

$$100 \text{ cm} \times n + 90 \text{ cm} = 252 \text{ cm, also } n = 1.62.$$

Ferner erschwert die grünliche Nüance der H_2O_2 -Lösung die genaue Beobachtung, und dann ist es a priori eine nicht notwendige Annahme, daß die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine Farbnüance besitzt, die genau gleich der Summe der Farbnüancen von Lösungsmittel und gelöster Substanz ist.

Ich möchte noch auf eine merkwürdige Übereinstimmung hinweisen: Vergleicht man den Grad der Kondensation des Sauerstoffs im Wasserstoffsuperoxyd mit dem im Wasser, so erhält man die Zahl 1.59, also äußerst nahe dem Wert 1.62, wie aus folgender Überlegung hervorgeht:

1 ccm H_2O wiegt 1 g und enthält 0.8889 g O. Diese Zahl dividiert durch das Gewicht eines Liters Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand giebt 622 ccm. Ebenso wiegt 1 ccm H_2O_2 1.5 g und enthält 1.4118 g O, was einem Volum von 988 ccm entspricht. Also ist in 1 ccm H_2O_2 die Kondensation um $\frac{988}{622} = 1.59$ mal größer als im Wasser. Diese Übereinstimmung mag vielleicht keine Bedeutung haben, nichts desto weniger ist sie auffallend.

Fassen wir die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so können wir folgende Sätze aufstellen:

Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine Flüssigkeit von derselben Farbe, jedoch dunkleren Nüance wie das Wasser. Sein spez. Gewicht ist 1.4996 und seine Oberflächenspannung um mehr als die Hälfte geringer als die des Wassers, 3.582 gegen 7.750.

Die Farbe, welche der Sauerstoff, und in höherem Grade das Ozon zeigt, erscheint auch im Wasser und im Wasserstoffsuperoxyd wieder. Alle Thatfachen scheinen darauf hinzuweisen, daß im H_2O_2 der Sauerstoff weniger seine charakteristischen Eigenheiten verloren hat als im H_2O ; mit einem Worte:

Das Wasserstoffsuperoxyd scheint eher eine im chemischen Sinne ungesättigte Verbindung zwischen O_2 und H_2 zu sein, als eine wahre atomistische Verbindung. Die Theorie von TRAUBE über die Struktur dieses Körpers hat also eine neue Stütze gefunden.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, andere Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes zu studieren, so die spez. Wärme und die Zersetzbarkeit im Kontakt mit verschiedenen Substanzen.

Lüttich, Institut de chimie générale, 20. Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1895.

Über das Atomgewicht des Molybdäns.

Von

KARL SEUBERT und WILLIAM POLLARD.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Vor kurzem haben wir über Versuche zur acidimetrischen Bestimmung der Molybdänsäure berichtet,¹ aus denen hervorging, daß sich diese Säure bei Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator durch ätzende Alkalien mit großer Schärfe titrieren läßt. Diese Thatsache legte den Gedanken nahe, das acidimetrische Äquivalent des reinen Molybdänsäureanhydrids und damit auch das Atomgewicht des Molybdäns auf neuem Wege zu bestimmen.

Es ist zwar das Atomgewicht dieses Elementes schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen,² doch fallen die aus ihnen abgeleiteten Atomgewichtswerte nicht so nahe zusammen, daß eine Kontrolle derselben mittels einer neuen, von den früheren unabhängigen Methode überflüssig erschiene.

Die erste Angabe über das Atomgewicht des Molybdäns stammt von BERZELIUS³ aus dem Jahre 1818. Durch Überführen von Bleinitrat in Bleimolybdat fand er das Verhältnis $\text{Mo}:\text{H}=95.21:1$.⁴ Abgesehen davon, daß diese Zahl möglicherweise nur das Ergebnis eines einzigen Versuches darstellt, leidet auch die gewählte Methode unter dem Ubelstand, daß die Beziehung auf Sauerstoff und Wasserstoff hier nur durch Vermittelung mehrerer anderer Elemente möglich ist.

Ganz unbrauchbar ist das Ergebnis eines Versuches von HEINR. ROSE von 1837,⁵ in welchem Chlor und Molybdän im Molybdänacichlorid als Chlorsilber, bezw. Molybdändisulfid bestimmt wurden. Als Atomgewicht ergibt sich, je nach der einen oder anderen Be-

¹ Diese Zeitschr. 8, 296.

² Vergl. LOTHAR MEYER und K. SEUBERT, *Die Atomgewichte der Elemente*, Leipzig 1883. S. 226—227.

³ *Schweiggers Journ.* 22, 51; *Pogg. Ann.* 8, 25; *Lehrb.* 3, 1208.

⁴ Sämtliche Berechnungen sind auf die Werte $\text{H}=1$, $\text{O}=15.96$ basiert.

⁵ *Pogg. Ann.* 40, 400.

stimmung, $\text{Mo} = 99.4$ oder 93.0 . ROSE hat übrigens sein Verfahren selbst als Verlusten unterworfen bezeichnet und zunächst nicht zu dem gedachten Zwecke ausgeführt.

SVANBERG und STRUVE versuchten 1848¹ eine Reihe von Methoden, deren Ergebnisse jedoch sämtlich mehr oder weniger unrichtig ausfielen und innerhalb sehr weiter Grenzen (88.8 und 101.6) schwankten. Die beiden extremen Werte wurden von ihnen selbst beanstandet, die übrigen liegen zwischen 91.2 und 94.7 und sind also nach heutiger Anschauung erheblich zu niedrig.

Das gleiche gilt von Versuchen BERLINS 1850,² durch Abrauchen des Ammoniummolybdats $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Salpetersäure und Wägung des hinterbleibenden Molybdäntrioxydes zum Ziele zu gelangen. Als Mittelwert ergab sich $\text{Mo} = 91.98$.

Die eigentlich als nächstliegend erscheinende Methode der Reduktion von Molybdänsäure-Anhydrid zu Metall wandte zuerst DUMAS 1859³ an. Im Mittel von sechs Versuchen erhielt er $\text{Mo} = 95.65$.

Das gleiche Verfahren gebrauchte 1868 DEBRAY⁴ und fand $\text{Mo} = 95.3$. Eine zweite Versuchsreihe, in welcher Molybdäntrioxyd in Silbermolybdat übergeführt wurde, ergab $\text{Mo} = 95.78$. 1873 führten P. LIECHTI und B. KEMPE⁵ gelegentlich einer Untersuchung über die Chloride des Molybdäns eine Anzahl sorgfältiger analytischer Bestimmungen aus, deren Ergebnisse von LOTHAR MEYER⁶ zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Molybdäns benutzt wurden. Aus den zahlreichen, aus den verschiedenen Beziehungen abgeleiteten Werten ergibt sich als Mittel $\text{Mo} = 95.93$ (Min. 95.60 ; Max. 96.23).

Einige Jahre nachher (1877) fand RAMMELSBERG⁷ durch Reduktion der Molybdänsäure die etwas höhere Zahl 96.18 .

Als wahrscheinlichster Wert wurde daher 1883 von LOTHAR MEYER und SEUBERT $\text{Mo} = 95.9$ angenommen, während CLARKE sich für die etwas niedrigere Zahl 95.76 entschied. In neuester Zeit (1893) erschien eine Untersuchung über das Atomgewicht des Mo-

¹ *Öfvers. Ak. Förh.* (1848). *Journ. prakt. Chem.* **44**, 301 u. ff. *Lieb. Ann.* **68**, 209.

² *Journ. prakt. Chem.* **49**, 446. *Lieb. Ann.* **76**, 273.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 142. *Lieb. Ann.* **113**, 32.

⁴ *Compt. rend.* **66**, 732.

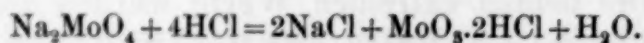
⁵ *Lieb. Ann.* **169**, 344—359.

⁶ Ebendaselbst, S. 360.

⁷ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1776. *Berl. Akad. Ber.* (1877) 573.

lybdäns von EDGAR SMITH und PHIL. MAAS,¹ welche einen neuen Weg zur Bestimmung desselben einschlägt, nämlich die Einwirkung von Salzsäuregas auf Natriummolybdat in der Wärme.

Die Molybdänsäure verflüchtigt sich hierbei in Form ihrer Salzsäureverbindung unter Zurücklassung von Natriumchlorid, entsprechend der Gleichung:



Das zurückbleibende Natriumchlorid wurde gewogen und aus der Beziehung $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 2\text{NaCl}$ das Atomgewicht im Mittel von zehn Versuchen, zu $\text{Mo} = 96.087$ (bezogen auf $\text{O} = 16$ und den luftleeren Raum) gefunden (Min. 96.031; Max. 96.130). Für $\text{O} = 15.96$ ergibt dies $\text{Mo} = 95.847$. Zur Kontrolle wurde in einigen Versuchen das Chlor des Chlornatriums in Chlorsilber übergeführt; die Beziehung $2\text{Ag} : \text{Na}_2\text{MoO}_4$ ergab ebenfalls $\text{Mo} = 96.10$ (bezw. 95.86). Wenn hierin auch ein Beweis liegt, daß das zurückbleibende Chlornatrium wirklich rein war, so ist doch immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß das angewandte Molybdat einen kleinen Überschufs an Molybdänsäure, also Polymolybdat, oder etwas Wasser enthielt, in welchem Falle das Atomgewicht des Molybdäns etwas zu hoch ausfallen mußte. Aus den nachstehend mitzuteilenden Versuchen ergibt sich in der That eine etwas niedrigere Zahl, doch ist die Abweichung so gering, daß sie eben noch in die Fehlergrenze der betr. Versuche fällt.

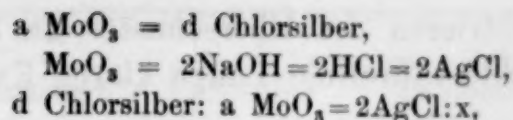
Was besonders für die Anwendung der acidimetrischen Methode sprach, war die Möglichkeit, von dem Molybdäntrioxyd auszugehen. Diese Verbindung eignet sich vermöge ihrer Flüchtigkeit in höherer Temperatur, welche eine Befreiung sowohl von feuerbeständigen, als auch von leicht flüchtigen Beimengungen gestattet, sowie durch ihre Beständigkeit an der Luft in hervorragender Weise für die Atomgewichtsbestimmung. Überdies war im vorliegenden Falle eine Kontrolle des titrimetrischen Verfahrens durch die Reduktionsmethode gegeben.

Für die Berechnung des Atomgewichtes aus der Acidität der Molybdänsäure bot sich folgender einfache Weg:

$$\begin{aligned} a \text{ MoO}_3 &= b \text{ Alkali,} \\ b \text{ Alkali} &= c \text{ Salzsäure} = d \text{ Chlorsilber,} \end{aligned}$$

¹ Diese Zeitschr. 5, 280.

woraus
und da



woraus sich das Molekulargewicht der Verbindung MoO_3 und aus der Differenz $\text{MoO}_3 - \text{O}_3$ das Atomgewicht des Molybdäns ableitet.

Experimenteller Teil.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich in Wirklichkeit etwas schwieriger, als vorstehender Arbeitsplan erwarten läßt. Der Grund hierfür liegt darin, daß als Indikator nur Phenolphthalein verwendbar ist, dieses aber, wie bekannt, durch Alkalibikarbonate nicht beeinflusst wird. Es mußte also ein Kohlensäuregehalt der Lauge einen Fehler in die Bestimmung hineintragen. Derselbe war um so mehr zu beachten, als die Schwerlöslichkeit des Molybdäntrioxydes seine Auflösung in einem Überschuss von Lauge und die Zurücktitrierung des letzteren erforderlich machte, bei welcher Operation eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft unvermeidlich erschien.

Diese Fehlerquelle liefs sich jedoch durch Übersättigen der alkalischen Lösung mit einer Säure, Wegkochen der Kohlensäure und Zurücktitrieren mit einem kohlensäurefreien Alkali vermeiden. Doch waren auch hier manche Schwierigkeiten zu überwinden.

Zunächst zeigte sich, daß weder gewöhnliche Glasgefäße, noch solche aus Jenenser Glas anwendbar waren, denn beide gaben beim längeren Kochen, wie es zur Austreibung der Kohlensäure erforderlich erschien, an die saure Flüssigkeit merkbare Mengen von Alkali ab, so daß die mit Phenolphthalein versetzte, durch Säurezusatz entfärbte Lösung sich nach einiger Zeit immer wieder rötete. Es wurden deshalb die Operationen nur in Platingefäßen ausgeführt.

Ein anderer Übelstand war die selbst in großer Verdünnung merkbare Flüchtigkeit der Salzsäure. Auch wenn auf etwa 200 ccm Wasser nur wenige Kubikcentimeter der verdünnten Säure zugefügt wurden, war nach halbstündigem Kochen ein Verlust an Säure deutlich nachweisbar. Es mußte daher zum Übersättigen des Alkaliüberschusses verdünnte Schwefelsäure verwendet werden, deren Wirkungswert mit der Lauge und damit auch mit der Salzsäure titrimetrisch verglichen werden konnte.

Zum Zurücktitrieren des Überschusses an Schwefelsäure endlich diene als kohlensäurefreie Lauge klares Kalkwasser.

Erforderlich waren somit von titrierten Lösungen:

Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, Kalkwasser.

Bereitung der titrierten Lösungen.

a. Salzsäure.

Die Salzsäure wurde durch Einleiten von Salzsäuregas (aus reinem Chlornatrium und reiner Schwefelsäure entwickelt und mit reiner Salzsäure gewaschen) in destilliertes Wasser, das sich in einem großen Kolben aus Jenenser¹ Glas befand, dargestellt und in dem gleichen Gefäße aufbewahrt. Dasselbe war mit Heberröhren und Hahn versehen, so daß die Säure im Falle des Bedarfs abgehebert werden konnte. Die hierbei in den Kolben eintretende Luft mußte zur Reinigung ein U-Rohr mit Wasser passieren.

Die Gehaltsermittlung der Salzsäure geschah auf gewichtsanalytischem Wege durch Wägung als Chlorsilber und zwar in fünf Versuchen, von denen No. 1 und 2 vor Beginn der eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen, No. 3 und 4 im Verlaufe derselben und No. 5 nach deren Beendigung ausgeführt wurden. Es wurde hierdurch zugleich festgestellt, daß keine merkbare Änderung im Chlorgehalte der Lösung im Verlaufe der Versuchsperiode eingetreten war. Zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob auch sämtliches Chlor als Salzsäure vorhanden war, oder ob nicht durch Alkali aus dem Glase Chloride gebildet waren, die sich bei den acidimetrischen Bestimmungen natürlich indifferent verhalten mußten, wurden 100 ccm der Salzsäure in eine Platinschale zur Trockne verdampft. Es hinterblieb kein sichtbarer Rückstand und das zum Ausspülen der Schale benützte Wasser zeigte mit Silbernitrat keine Reaktion auf Chlor. Da sich ferner keine Schwefelsäure nachweisen liefs, konnte die Salzsäurelösung für den vorliegenden Zweck als rein gelten.

Die Resultate der Gewichtsanalysen sind nachstehende:

¹ Von der Firma SCHOTT und Genossen. Vor dem Gebrauche wurden die betr. Gefäße längere Zeit mit verdünnter Säure gefüllt stehen gelassen, um etwa vorhandenes säurelösliches Alkali zu entfernen.

No.	Salzsäure g	Chlorsilber g	100 g Salzsäure entsprechen g Chlorsilber
1	63.101	4.5832	7.2633
2	62.818	4.5630	7.2638
3	60.493	4.3955	7.2661
4	60.759	4.4142	7.2651
5	61.463	4.4650	7.2645

Mittel 7.2646.

Die Abwägung der Salzsäure geschah in RIPPERSchen Wägebüretten (von FRANZ MÜLLER in Bonn); nach Entnahme der ungefähr gewünschten Menge wurde zurückgewogen.

b. Natronlauge.

Dieselbe wurde in üblicher Weise aus reiner Soda und gebranntem Marmor im Silberkessel bereitet, und zwar wurde so lange gekocht, bis eine abfiltrierte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gab. Nach dem Absitzen wurde in einen großen Kolben aus Jenenser Glas dekantiert und dieser mit Heberrohr und Hahn versehen. Die eintretende Luft mußte zur Befreiung von Kohlensäure einen Turm mit Ätzkalistücken und ein U-Rohr mit Natronkalk passieren. Beim Vergleichen der Lauge mit der Salzsäure diente als Indikator Helianthin, da ein geringer Gehalt derselben an Karbonat¹ die direkte Anwendung von Phenolphthalein ausschloß, ein Wegkochen der Kohlensäure durch einen Überschufs an Salzsäure aber wegen der Gefahr einer Verflüchtigung an letzterer nicht ratsam erschien.

Die Titrierung geschah in einer blanken Platinschale, die später auch zu den eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen benutzt wurde und den Umschlag der Farbe sowohl bei Helianthin, als bei Phenolphthalein mit der gleichen Sicherheit zu erkennen erlaubte, wie in Glasgefäßen.

Hier wie auch später wurde stets ein blinder Versuch mit gleichen Mengen Indikator und reinem Wasser ausgeführt und die in diesem zum Eintritt der Farbenänderung erforderliche Menge

¹ Dasselbe bildet sich beim Absitzenlassen des Schlammes von Calciumkarbonat in der Lauge durch einen teilweisen Rückgang des Prozesses.

Säure, bezw. Alkali bei dem eigentlichen Versuche in Abzug gebracht.

Die nachstehende kleine Tabelle giebt das Ergebnis der Vergleichung der Lauge mit der Salzsäure. No. 1 und 2 wurden vor Beginn der Atomgewichtsbestimmungen, No. 3 nach dem Versuche No. 5 derselben, No. 4 nach Beendigung der ganzen Reihe bestimmt. Auch hier zeigt sich keine nennenswerte Änderung in der Stärke der Lösung. Die Wägung der Lauge geschah gleichfalls in der Gewichtsbürette.

No.	Natronlauge g	Salzsäure g	100 g Salzsäure entsprechen g Natronlauge
1	32.010	53.695	59.615
2	33.205	55.698	59.616
3	51.615	86.578	59.617
4	50.264	84.315	59.615

Mittel 59.616.

c. Schwefelsäure.

Reine konz. Schwefelsäure wurde entsprechend verdünnt und ihr acidimetrischer Wirkungswert gegen die Lauge, auf den es hier lediglich ankam, in doppelter Weise bestimmt, nämlich sowohl direkt mit Helianthin als Indikator, als auch indirekt durch Restmethode mit Phenolphthalein. In letzterem Falle wurde eine abgewogene Menge Lauge in der Platinschale mit dem Indikator und einem geringen Überschufs an Säure versetzt, 10 Minuten lang in der bedeckten Schale zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten der Säureüberschufs mit einem für jeden Versuch unmittelbar vor- oder nachher mit der Säure verglichenen Kalkwasser zurücktitriert.

Die Resultate der Vergleichung der Schwefelsäure mit der Lauge sind unten zusammengestellt; der Schwefelsäureüberschufs ist bei den Versuchen mit Phenolphthalein der Kürze halber schon in Abzug gebracht.

No. 1 bis No. 4 wurden vor, No. 5 und 6 nach Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen ermittelt; bei No. 1, 2 und 5 diente Helianthin (H.), bei No. 3, 4 und 6 Phenolphthalein (Ph.) als Indikator,

No.	Natronlauge g	Schwefelsäure g	100 g Schwefelsäure entsprechen g Natronlauge
1	6.0187	53.108 (H.)	11.333
2	7.7560	68.459 (H.)	11.329
3	5.2160	46.173 (Ph.)	11.297
4	7.7955	68.916 (Ph.)	11.312
5	4.9695	43.909 (H.)	11.318
6	6.7464	59.499 (Ph.)	11.339

Mittel 11.321.

d. Kalkwasser

wurde durch Ablöschen von gebranntem Marmor und Behandlung des pulverförmigen Kalkhydrats mit reinem Wasser dargestellt, wobei die ersten, möglicherweise alkalihaltigen Auszüge verworfen wurden. Die klare Lösung wurde in einem Kolben aus Jenenser Glas aufbewahrt, der in bekannter Weise durch ein Heberrohr mit einer MOHRschen, in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Bürette in Verbindung gesetzt war. Kolben und Bürette waren gegen den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft durch Natronkalkröhren geschützt.

e. Destilliertes Wasser.

Es sei hier hervorgehoben, daß ausschließlich reines, durch wiederholte Destillation unter Anwendung eines Kühlrohres aus Platin gereinigtes Wasser zur Verwendung kam. Wo die Abwesenheit von Kohlensäure erforderlich war, wurde über Kalkmilch destilliert und bei allen Titrierversuchen die Indifferenz des Wassers gegen die Indikatoren noch besonders geprüft.

Die Ausführung der acidimetrischen Atomgewichtsbestimmungen.

Das zu diesen und den weiter unten beschriebenen Reduktionsversuchen verwendete Molybdäntrioxyd wurde in folgender Weise dargestellt.¹

„Reine Molybdänsäure“ des Drogenhandels (von MERCK in Darmstadt bezogen) wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium zur Trockne verdampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser unter Zu-

¹ Vergl. ROSCOE und SCHORLEMMER, *Lehrb.* (2. Aufl.) 2, 616.

satz von Ammoniak aufgenommen, filtriert, mäßig eingedampft und zur Krystallisation zur Seite gestellt.

Die nach einigen Stunden erhaltenen Krystalle von Ammonmolybdat wurden noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert, sodann gelöst, mit einem Überschufs von Salpetersäure versetzt und unter jeweiligem Zusatz von etwas Wasser dreimal zur Trockne abgedampft. Die abgeschiedene Molybdänsäure wurde thunlichst mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, in einer grossen Platinschale über freier Flamme stark erhitzt und endlich in einem sehr grossen Platintiegel (etwa 200 ccm Inhalt), durch dessen Deckel ein Platinrohr einmündete, im Sauerstoffstrome sublimiert. Der Sauerstoff wurde einer ELKANSchen Birne entnommen und zur gröfseren Sicherheit noch durch Trockenröhren mit Kalihydrat und Chlorcalcium geleitet.

Um auch Material von einer anderen Darstellung zu benutzen, wurde (ebenfalls von MERCK in Darmstadt) ein Präparat von „Acidum molybdanicum sublimatum“ bezogen; dasselbe bestand aus prächtigen breiten Nadeln und Blättchen, löste sich jedoch, wie sich später herausstellte, nicht völlig klar in Natronlauge, sondern hinterliefs einen sehr geringen Rückstand. Derselbe, vorwiegend aus Thonerde und Kieselsäure mit etwas Eisen bestehend, rührt vermutlich von einer Sublimation in Porzellengefäfsen her, eine Fehlerquelle, auf die schon DEBRAY¹ hingewiesen hat. Es wurde daher diese Probe vor der Verwendung noch durch ein- bis zweimalige Sublimation im Sauerstoffstrom in Platengefäfsen gereinigt.

Die Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen geschah in folgender Weise:

Die zu den einzelnen Versuchen zu verwendende Menge Molybdäntrioxyd wurde auf einer kleinen Handwage annähernd abgewogen, in ein mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Wägegläschen gebracht und nach halbstündigem Erhitzen im Luftbade auf 110° und Abkühlung im Exsiccator auf der analytischen Wage das Gesamtgewicht bestimmt. Nach Entleeren der Molybdänsäure in eine geräumige Platinschale wurde das Gläschen zurückgewogen; die Differenz ergab die für den betr. Versuch angewandte Menge an Säure. Es wurde nun aus einer Gewichtsbürette ein geringer Überschufs an Natronlauge in die Schale gebracht und dieselbe mit einer zweiten, gröfseren Platinschale bedeckt. Nachdem durch Er-

¹ *Compt. rend.* 66, 733.

hitzen auf dem Wasserbade die Auflösung der Säure bewirkt war, wurde abgekühlt, mit 2 ccm einer Auflösung von Phenolphthaleïn (1 g : 1000 ccm) versetzt, aus einer zweiten Wägebürette die titrierte Schwefelsäure in geringem Überschufs zugefügt und zur Austreibung der Kohlensäure 10 Minuten über freier Flamme im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde der äufsere Boden der oberen Schale abgespült und nun aus der in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Bürette Kalkwasser bis zur rötlichen Färbung zugegeben. Damit gleichlaufend war die Einstellung des Kalkwassers gegen die Schwefelsäure, sowie die blinden Versuche ausgeführt worden, so dafs die betr. Korrekturen sofort angebracht werden konnten.

Es wurden in dieser Weise zwölf acidimetrische Versuche ausgeführt, von denen jedoch einer verworfen werden mufste, bei welchem sich die Molybdänsäure nicht völlig in der Natronlauge löste, die übrigen elf sind ohne Auswahl aufgenommen.

Die betr. Versuchsdaten finden sich nachstehend zusammengestellt.

No.	g MoO ₃	g Natronlauge	g Schwefelsäure	ccm Kalkwasser	g Schwefelsäure	ccm Kalkwasser
1	3.6002	63.248	41.374	5.14	3.580	7.36
2	3.5925	61.024	25.918	11.67	5.356	11.03
3	3.7311	64.966	39.907	9.82	3.803	8.00
4	3.8668	66.948	38.653	11.26	4.995	10.18
5	3.9361	68.046	39.472	13.96	9.229	19.02
6	3.8986	70.684	66.716	10.75	6.583	13.55
7	3.9630	70.536	60.476	19.70	5.804	11.85
8	3.9554	67.403	38.393	29.24	7.887	16.18
9	3.9147	64.989	17.354	18.04	4.590	9.52
10	3.8543	65.193	24.872	11.41	9.498	19.73
11	3.9367	67.873	34.379	7.09	7.209	14.93

Die Berechnung geschah nun in folgender Weise: Zunächst wurde für jeden Versuch die verbrauchte Menge Kalkwasser auf Schwefelsäure umgerechnet, und zwar unter Zugrundlegung der in den beiden letzten Spalten angegebenen Beziehung beider. Der so ermittelte Überschufs an Schwefelsäure wurde von der zugefügten Menge derselben in Abzug gebracht und diese auf Grund des ermittelten Verhältnisses

$$100 \text{ g Schwefelsäure} = 11.321 \text{ g Natronlauge}$$

auf Lauge umgerechnet und dieses Gewicht von dem Gesamtgewicht der Lauge in Abzug gebracht. Der Rest der Natronlauge ist durch Molybdänsäure gesättigt und aus der Beziehung

$$100 \text{ g Salzsäure} = 59.616 \text{ g Natronlauge}$$

läßt sich leicht die der angewendeten Molybdänsäure äquivalente Menge Salzsäure berechnen. Da andererseits ermittelt wurde, daß

$$100 \text{ g Salzsäure} = 7.2646 \text{ g Chlorsilber},$$

so läßt sich hieraus die Beziehung des Molybdäntrioxydes auf Chlorsilber gewinnen und, da $\text{AgCl} : \text{O} = 8.9615 : 1$,¹ auch die Umrechnung auf den Sauerstoff als Einheit und von diesem auf den Wasserstoff durchführen.

Als Beispiel sei hier nur die Berechnung des Versuches No. 5 wiedergegeben.

Angewandte Substanz	3.9361 g,
Natronlauge	68.046 g,
Schwefelsäure	39.472 g,
Kalkwasser	13.96 ccm.

9.229 g Schwefelsäure brauchten zur Sättigung 19.02 ccm Kalkwasser, folglich entsprechen die zur Zurücktiterung der überschüssigen Schwefelsäure erfordernden 13.96 ccm nach der Proportion

$$9.229 : 19.02 = x : 13.96$$

$x = 6.774$ g Schwefelsäure. Es bleiben also nur $39.472 - 6.774 = 32.698$ g Schwefelsäure übrig, die zur Sättigung des Überschusses an Natronlauge verbraucht wurden. Diese entsprechen nach dem Ansatz

$$100 : 11.321 = 32.698 : x$$

$x = 3.702$ g Natronlauge.

Der Rest an Natronlauge aber, also $68.046 - 3.702 = 64.344$ g, ist durch Molybdänsäure neutralisiert worden.

Nun entsprechen diese 64.344 g Natronlauge, wie sich aus der Proportion

$$59.616 : 100 = 64.344 : x$$

$x = 107.931$ g Salzsäure, und aus der weiteren

$$100 : 7.2646 = 107.931 : y,$$

$y = 7.8407$ g ergibt, 7.8407 g Chlorsilber. Damit ist die Beziehung gegeben:

¹ Da $\text{Ag} : \text{O} = 6.7456 : 1$ und $\text{Cl} : \text{O} = 2.2159 : 1$. (LOTHAR MEYER und K. SEUBERT a. a. O. Atomgewichtstafel, S. 244—245.)

$$\begin{aligned}
 \text{MoO}_3 : 2\text{AgCl} &= 3.9361 : 7.8407 \\
 &= 1.00401 : 2 \\
 \text{und da } \text{AgCl} : \text{O} &= 8.9615 : 1 \\
 \text{MoO}_3 : \text{O} &= 8.9975 : 1 \\
 \text{Mo} : \text{O} &= 5.9975 : 1 \\
 \text{und wenn } \text{O} : \text{H} &= 15.96 : 1 \\
 \text{Mo} : \text{H} &= 95.720 : 1
 \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der in dieser Weise durchgeführten Berechnung der einzelnen Versuche, die sich logarithmisch natürlich weit einfacher gestaltet, enthält nachstehende Tabelle:

No.	g MoO ₃	g AgCl	MoO ₃ : AgCl	Atomgewicht des Molybdäns
1	3.6002	7.1709	1.00411	95.734
2	3.5925	7.1569	1.00393	95.708
3	3.7311	7.4304	1.00427	95.757 Max.
4	3.8668	7.7011	1.00422	95.749
5	3.9361	7.8407	1.00401	95.720
6	3.8986	7.7649	1.00415	95.740
7	3.9630	7.8941	1.00404	95.723
8	3.9554	7.8806	1.00383	95.694
9	3.9147	7.7999	1.00378	95.686 Min.
10	3.8543	7.6767	1.00415	95.740
11	3.9367	7.8437	1.00379	95.688
	42.2494	84.1599		Mittel = 95.722.

Hieraus ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 (\text{s. G.}) \text{ MoO}_3 : 2\text{AgCl} &= 42.2494 : 84.1599 [11] \\
 &= 1.00403 : 2 \quad \begin{array}{l} \text{Min. 1.00378} \\ \text{Max. 1.00427} \end{array} \\
 \text{Mo} : \text{O} &= 5.9976 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. 5.9954} \\ \text{Max. 5.9998} \end{array} \\
 \text{Mo} : \text{H} &= 95.722 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. 95.686} \\ \text{Max. 95.757.} \end{array}
 \end{aligned}$$

Zur Reduktion von scheinbarem auf wirkliches Gewicht wurde das Gesamtgewicht der Molybdänsäure und das des Silberchlorids auf Wägung im leeren Raum umgerechnet.¹

¹ Vergl. LOTHAR MEYER und K. SEUBERT, *Atomgewichte*, S. 8 u. ff.

Hierbei kamen folgende Daten zur Anwendung:

Temperatur 20°.

Barometerstand 735 mm.

Dichte des Molybdäntrioxydes 4.39.¹

Dichte des Silberchlorids 5.55.¹

Es verliert unter diesen Bedingungen, da 1 ccm Luft von 20° und 735 mm Druck 1.17 mg wiegt,

$$\text{je 1 g} = \frac{1}{4.39} \text{ ccm MoO}_3 \text{ 0.266 mg,}$$

$$\text{je 1 g} = \frac{1}{5.55} \text{ ccm AgCl 0.213 mg}$$

an Gewicht.

Somit beträgt das wirkliche Gewicht des Molybdäntrioxyds

$$42.2494 + (42.2494 \times 0.000266) =$$

$$42.2494 + 0.0112 \text{ oder } 42.2606 \text{ g MoO}_3.$$

Für das Chlorsilber berechnet sich analog:

$$84.1599 + (84.1599 \times 0.000213) =$$

$$84.1599 + 0.0179 \text{ oder } 84.1778 \text{ g.}$$

Es ist dann

$$(\text{w. G.}) \text{ MoO}_3 : 2\text{AgCl} = 42.2606 : 84.1778$$

$$= 1.00408 : 2$$

$$\text{Mo} : \text{O} = 5.9981 : 1$$

$$\text{Mo} : \text{H} = 95.729 : 1.$$

Der Betrag der Korrektur fällt somit noch in die Grenzen der Versuchsfehler, auch entfernt sich der so erhaltene Wert nicht nennenswert von dem aus den Wägungen in Luft berechneten.

Bestimmung des Atomgewichtes durch Reduktion des Molybdäntrioxydes.

Als sehr willkommene Kontrolle bot sich die Bestimmung des Atomgewichtes durch Reduktion der Molybdänsäure zu Metall, unter Verwendung von Material der gleichen Darstellungen, wie das bei den acidimetrischen Versuchen benutzte. Diese Methode hat den Vorzug außerordentlicher Einfachheit in Ausführung und Berechnung, da sie die gesuchte Beziehung zum Sauerstoff unmittelbar ergibt; sie gewährt freilich, wie alle Analysen von Körpern mit

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, *Tabellen*, S. 136 und 140.

nur zwei Bestandteilen, namentlich wenn nur einer derselben bestimmt wird, keine Gewähr der normalen Zusammensetzung der Substanz, ist aber hier als Kontrolle eines von ihr ganz unabhängigen Verfahrens von Wert.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß die im Platinschiffchen abgewogene Substanz zunächst in einem böhmischen Glasrohre im Wasserstoffstrome gelinde, dann stärker erhitzt wurde, bis die Reduktion zu Molybdändioxyd eingetreten war, worauf die Umwandlung in Metall im Platinrohre bei möglichst hoher Temperatur geschah.

Der Wasserstoff wurde aus arsenfreiem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt und durch alkalische Bleilösung, Chromsäurelösung, Silberlösung, Kaliumpermanganat, Kalihydrat und reine Schwefelsäure gereinigt, bezw. getrocknet.

Das erste Erhitzen im Glasrohre mußte äußerst vorsichtig geleitet werden, um die Verflüchtigung von Molybdänsäure zu verhüten. Ein minimaler bläulicher Anflug gerade über dem Schiffchen war gleichwohl bei den meisten Versuchen wahrzunehmen,¹ obschon das Anheizen so vorsichtig geschah, daß erst nach 6—8 Stunden Rotglut erreicht war. Zur Verhinderung des Festbackens am Rohre oder seiner Legierung mit aus dem Glase reduziertem Silicium stand das Schiffchen auf einem Platinblech.

Nach beendeter Überführung in das blaue Dioxyd wurde die Substanz im Schiffchen in ein Platinrohr geschoben und dort im Wasserstoffstrome etwa 1 Stunde über zwei MUENCKESchen Brennern, schliesslich aber 1 Stunde über zwei kräftigen Gebläseflammen zur hellen Gelbglut erhitzt.

Der hierzu benutzte Apparat war der gleiche, der bei der Atomgewichtsbestimmung des Osmiums² zum Verflüchtigen des Kaliumchlorids gedient hatte, doch waren an den kleinen, zum Kühlhalten der Stopfen dienenden LIEBIGSchen Kühlern die zur Zu- und Ableitung des Wassers dienenden Glasröhren nicht durch die Korke geschoben, sondern in den Kühlmantel eingeschmolzen.

Nach vollständigem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde das Schiffchen herausgezogen und in dem auch zu Beginn des Versuches benutzten Wägegläschen gewogen.

¹ Zwei Versuche, in welchen er erheblicher war, wurden verworfen.

² KARL SEUBERT, *Lieb. Ann.* 261, 257.

Die Resultate der ausgeführten fünf Versuche sind nachstehend wiedergegeben:

No.	g MoO ₃	g Mo	Verlust = O ₃	Atomgewicht des Molybdäns	
				O = 1	H = 1
1	1.8033	1.2021	0.6012	5.9985	95.736 Min.
2	1.7345	1.1564	0.5781	6.0010	95.777
3	3.9413	2.6275	1.3138	5.9997	95.756
4	1.5241	1.0160	0.5081	5.9988	95.741
5	4.0533	2.7027	1.3506	6.0033	95.813 Max.
	13.0565	8.7047	4.3518		

Hiernach verhält sich:

$$(s. G.) MoO_3 : O_3 = 13.0565 : 4.3518 [5]$$

$$Mo : O_3 = 8.7047 : 4.3518$$

$$Mo : O = 6.0007 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. } 5.9985 \\ \text{Max. } 6.0033 \end{array}$$

$$Mo : H = 95.772 : 1 \quad \begin{array}{l} \text{Min. } 95.736 \\ \text{Max. } 95.813. \end{array}$$

Die Reduktion auf den leeren Raum¹ ergibt, wenn die Dichte des Molybdäns = 8.6, jene der Molybdänsäure = 4.39 gesetzt wird,² für eine mittlere Temperatur von 20° und einen Barometerstand von 735 mm als wahres Gewicht der Säure

$$13.0565 + (13.0565 \times 0.000266) = \\ 13.0565 + 0.0035 = 13.0600 \text{ g.}$$

Für das Molybdän berechnet sich

$$8.7047 + (8.7047 \times 0.000138) = \\ 8.7047 + 0.0012 = 8.7059 \text{ g.}$$

Der wirkliche Glühverlust beträgt somit

$$13.0600 - 8.7059 = 4.3541 \text{ g.}$$

Es ist also

$$(w. G.) Mo : 3O = 8.7059 : 4.3541 [5]$$

$$Mo : O = 5.9984 : 1$$

$$Mo : H = 95.735 : 1.$$

Wie man sieht, fällt hier der Einfluß der Korrektion auf Wägung im leeren Raum an die untere Grenze der Versuchsfehler.

¹ Vergl. Lothar Meyer und K. Seubert, *Atomgewichte*, S. 8 u. ff.

² Landolt und Börnstein, *Tabellen*, S. 118 und 136.

Übersicht des Ergebnisses.

Es hat sich also das Atomgewicht des Molybdäns ergeben (bezogen auf den Wasserstoff als Einheit):

1. Auf acidimetrischem Wege aus dem Molybdäntrioxyd

$\text{Mo} = 95.729.$

2. Durch Reduktion des Molybdäntrioxydes zu Metall

$\text{Mo} = 95.735.$

Die nach den beiden, gegenseitig unabhängigen Methoden gewonnenen Resultate stimmen sehr befriedigend mit einander überein und es liegt darin namentlich auch eine Gewähr, daß in dem in der Ausführung etwas weitläufigen und überdies indirekten Verfahren der Titrierung nennenswerte einmalige oder konstante Versuchsfehler nicht enthalten sind.

Das gewählte Versuchsmaterial, das Molybdäntrioxyd, bietet, wie schon erwähnt, wohl von allen Molybdänverbindungen die höchste Wahrscheinlichkeit der Reinheit, da es durch Sublimation in der Glühhitze sowohl von allen leichtflüchtigen, als auch den feuerbeständigen Beimengungen leicht zu befreien ist. Es kommen in dieser Hinsicht hauptsächlich Feuchtigkeit, Ammoniumverbindungen, sowie Wolframsäure in Betracht. Ein Gehalt an ersteren müßte bei den Reduktionsversuchen das Atomgewicht zu niedrig finden lassen, während Wolfram es erhöhen würde; möglicherweise könnte Kompensation beider Fehlerquellen eintreten. Ein Gehalt an Feuchtigkeit würde dagegen bei den acidimetrischen Versuchen das Atomgewicht zu hoch ergeben haben, es müßten also in diesem Falle die titrimetrischen Werte höher sein als die durch Reduktion gefundenen, während das Gegenteil der Fall ist.

Bei Anwesenheit von Wolframsäure würde die letztgenannte Methode gleichfalls höhere Zahlen ergeben, ein Gehalt an Ammonsalzen aber in beiden Fällen die Resultate erniedrigen. Spricht schon die gute Übereinstimmung der beiden Mittelwerte gegen die Anwesenheit von fremden Beimengungen, so wird dieselbe durch die Art der Reinigung der verwendeten Molybdänsäure nahezu ausgeschlossen.

Die Versuche mittels Reduktion der Säure zu Metall zeigen unter sich nicht den Grad von Übereinstimmung, der bei der Einfachheit der Methode eigentlich zu erwarten wäre. Auch die Verschiedenheit der Resultate, zu denen verschiedene Forscher auf diesem Wege gekommen sind, kann befremden.

Es kommen aber hier noch zwei weitere Fehlerquellen vornehmlich in Betracht, die sich in entgegengesetztem Sinne äußern müssen. Einmal die Thatsache, daß bei der Reduktion der Säure zunächst zu Dioxyd fast unvermeidlich eine geringe Menge verflüchtigt wird, die sich als dunkler Hauch im Rohre zeigt.

DEBRAY,¹ der diesen Umstand gleichfalls erwähnt, suchte ihn dadurch auszugleichen, daß er den Anflug im Rohre mit Salpetersäure und Ammoniak behandelte und das Gewicht desselben (in nicht näher angegebener Weise) bestimmte.

In vorstehenden Untersuchungen wurde auf dieses Auskunftsmittel verzichtet, da es fraglich erschien, ob die Unsicherheit dieser Korrektur nicht größer sei, als der zu verbessernde Fehler; es konnte dies um so eher geschehen, als die Versuche, in welchen keine Sublimation stattgefunden hatte (No. 2 und 4), keine höhere Zahl ergaben als die übrigen.

Eine andere Fehlerquelle aber ist geeignet, die Ergebnisse der Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen zu lassen: es ist dies die Schwierigkeit einer vollständigen Reduktion der Molybdänsäure zu Metall. Wenn SVANBERG und STRUVE² angeben, daß die Reduktion nicht vollständig sei, so gilt dies für die hier angewandte hohe Temperatur wohl kaum mehr; eher dürfte das reduzierte Molybdän an der Luft nicht ganz unveränderlich sein, wenigstens nimmt die zuerst fast zinkweisse Farbe des Metalls nach kurzer Zeit einen leichten Stich ins graue an. Man gewinnt den Eindruck, daß das Gewicht des Molybdäns und damit sein Atomgewicht bei diesen Versuchen eher etwas zu hoch als zu niedrig gefunden wird. Dafür spricht auch der Umstand, daß mit der größten Menge Substanz auch die höchste Zahl erhalten wurde. Bei den relativ geringen Mengen, mit welchen diese Versuche ausgeführt werden mußten, da bei größeren Massen die Gefahr der Verflüchtigung, sowie der unvollständigen Reduktion erheblich zunimmt, macht eine kleine Differenz im Gewicht sich schon sehr fühlbar. So würde eine Gewichtsabnahme von weiteren 0.6 mg in Versuch No. 5 das Ergebnis auf die Mittelzahl erniedrigt haben.

Die hier erhaltenen Mittelwerte

Mo=95.73 und 95.77,

oder auf Vakuum reduziert

Mo=95.73 und 95.74,

kommen den Ergebnissen früherer Bestimmungen zum Teil sehr nahe.

¹ *Compt. rend.* 66, 734.

² *Journ. prakt. Chem.* 44, 301.

So fanden

DUMAS:	($\text{MoO}_3 : \text{Mo}$)	95.65
DEBRAY:	(Synthese des Ag_3MoO_4)	95.78
LIECHTI und KEMPE:	($\text{MoS}_2 : 2\text{AgCl}$)	95.73
" "	($\text{MoCl}_5 : \text{MoS}_2$)	95.79
SMITH und MAAS:	($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 2\text{NaCl}$)	95.85
" "	($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 2\text{AgCl}$)	95.86
SEUBERT und POLLARD:	($\text{MoO}_3 : 2\text{AgCl}$)	95.73
" "	($\text{MoO}_3 : \text{Mo}$)	95.74

Das Mittel aller dieser Zahlen ist 95.77; es kann wohl, der Unsicherheit in der zweiten Dezimale Rechnung tragend, statt dessen

Mo = 95.8

gesetzt werden, welche Zahl zugleich das Mittel aus den Ergebnissen der beiden neuesten Arbeiten über dieses Atomgewicht darstellt.

Jedenfalls dürfen wir annehmen, daß das Atomgewicht des Molybdäns auf etwa 0.1 Einheiten vom Atomgewicht des Wasserstoffes oder auf $\frac{1}{10}\%$ seines Wertes genau ermittelt ist, und somit den besser bestimmten stöchiometrischen Konstanten sich anreihet. Erhöhte Sicherheit erhält dieser Wert aber dadurch, daß er nach so verschiedenen, von einander unabhängigen Methoden gewonnen wurde.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1895.

Die Schwermetallsalze der Bichromsäure.

Von

GERHARD KRÜSS und OSKAR UNGER.

Die Beobachtungen von MAUS¹ und die eingehenden Untersuchungen von MALAGUTI und SARZEAU² führten zu dem Ergebnis, daß die Schwermetallbichromate im allgemeinen zwar in wässriger Lösung existenzfähig, aber daraus nicht in krystallisierter oder krystallinischer Form zu gewinnen sind. In neuerer Zeit bestätigte FREESE³ im grofsen und ganzen dieses Resultat. Wir unternahmen nun in dieser Hinsicht eine Reihe von Versuchen, in denen wir durch Variierung der Bedingungen und Verhältnisse zu einem positiven Ergebnis zu kommen suchten. Aber unsere Bemühungen, die Schwermetallbichromate für sich in definierbarer Form zu erhalten, waren nicht von Erfolg gekrönt,⁴ es gelang nur, krystallisierte Doppelsalze von Metall- und Alkalibichromaten darzustellen.

Ebenso war es möglich, Metallbichromate mit Quecksilbercyanid zu wohlbeständigen Verbindungen zu kombinieren, die an Krystallisationsfähigkeit dem Kaliumbichromat nicht nachstehen. Ihre Existenz ist auch in anderer Hinsicht interessant, weil Quecksilbercyanid durch Chromsäure und bichromsaure Salze leicht zerstört wird.

Während die eingangs angeführten Autoren die Schwermetallbichromate nur als syrupartige Massen erhalten haben, fanden wir in der Litteratur Angaben über zwei schön krystallisierende Verbindungen dieser Art.

Ein Bleibichromat war von PREIS und RAYMAN⁵ durch Auflösen von Bleimonochromat in konz. heißer Chromsäure und Erkalten lassen gewonnen worden. Auch wir erhielten diese Verbindung wohldefiniert in kleinen, netzartig verfilzten Nadelchen. Das

¹ *Pogg. Ann.* 11, 81.

² *Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 431.

³ *Pogg. Ann.* 140, 87.

⁴ Näheres findet sich in der Inaugural-Dissertation von OSKAR UNGER. L. Voss, Hamburg und Leipzig, 1894.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1880), 340.

Blei schließt sich hier in seinem bichromsauren Salz wie in so mancher anderen Beziehung eng an die Erdalkalien an.

DROEGE¹ hat ein Kupferbichromat in schönen Krystallen erhalten, als er Kupferhydroxyd in konz. Chromsäure auflöste und die Lösung verdunstete.

Da FREESE² und BALBIANO³ diese Angaben bestritten haben, stellten wir auch diesen Versuch noch einmal an. Wir erhielten mit einer Lösung, die auf 1 Atom Kupfer genau 2 Atome Chrom enthielt, durch Verdunstung bei Eiskälte eine reichliche krystallinische Ausscheidung, die sich klar in Wasser auflöste und die Zusammensetzung $\text{CuCr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ besaß, aber deutliche Krystalle vermochten wir nicht zu erhalten.

Die übrigen, bis jetzt noch nie in krystallisierter Form erhaltenen Bichromate hofften wir auf ähnliche Weise wenigstens in krystallinischem Zustande zu bekommen. Durch die Untersuchungen von MAUS,⁴ dann von MALAGUTI und SARZEAU³ hatte sich nämlich herausgestellt, daß konzentrierte Chromsäure von den Schwermetallhydroxyden weit größere Mengen aufzunehmen imstande ist, als der Formel $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Cr}_2\text{O}_7$ entspricht. Wir sagten uns, daß solche Lösungen vielleicht durch den Überschufs an Hydroxyd an der Krystallisation verhindert seien, und bemühten uns, solche Lösungen zur Krystallisation zu bringen, welche ihre Bestandteile genau im Verhältnis des zu erhaltenden Salzes enthielten.

Aber wie mannichfach wir auch die Bedingungen variieren mochten, wir erhielten nur syrupähnliche Massen oder basische, unlösliche Salze:

Die Bichromate der Schwermetalle sind im allgemeinen unkristallisierbar.

Auch die im nachfolgenden beschriebenen Doppelsalze der Schwermetallbichromate mit Alkalibichromaten waren nur unter gewissen Bedingungen zu erhalten. Beim Versuch, sie umzukrystallisieren, zerfielen sie in ihre Komponenten.

Kobalt-Ammoniumbichromat. $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Gleiche Moleküle Ammoniumbichromat und Kobaltnitrat wurden bei Siedehitze in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 101, 39.

² *Pogg. Ann.* 140, 87.

³ *Gazz. chim.* 18, 195.

⁴ a. a. O.

dann langsam erkalten lassen. Nach der Entfernung der ersten Krystallisation blieb die dickflüssige Lauge der Verdunstung im Vakuum überlassen. Es schied sich nach dreiwöchentlichem Stehen aus der schwerflüssigen Lösung eine ziemliche Menge schwarzer, glänzender Blättchen ab. Diese Krystallisation wurde sorgfältig abgepresst und einer Analyse unterworfen.

Die kaum hygroskopischen Krystalle lösen sich nur langsam in Wasser und konnten deshalb durch Abspülen mit wenig Wasser gereinigt werden.

Die reine Verbindung stellt schwarze, jodähnliche Blättchen vor. Bei 105° entlassen sie ihr Krystallwasser leicht und vollständig, bei höherer Temperatur erfolgt bedeutende Volumvermehrung, der Rückstand (CoCr_2O_4 und Cr_2O_3) ist säureunlöslich.

Analysen:

Für $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$	berechnet %	gefunden %
CoO	13.22	13.43
Cr_2O_3	54.08	53.96
2NH_3 }	{ 6.09	6.48
H_2O }	{ 3.19	—
6O	17.04	16.82
$2\text{H}_2\text{O}$	6.38	6.17
	100.00	

Von analoger Zusammensetzung, wenn auch wohl nicht isomorph, ist das Doppelsalz

Kadmium-Kaliumbichromat. $\text{CdCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz entstand, als wir den mit überschüssigem Kaliummonochromat in Kadmiumnitratlösung entstandenen Niederschlag von basischem Chromat, ohne auszuwaschen, in Chromsäure auflösten, dann bis zu hoher Konzentration auf dem Wasserbade einengten und im Exsikkator erkalten ließen.

Das Salz krystallisierte aus dieser konzentrierten Lösung in vierseitigen Prismen von hellbraunroter Farbe; es ist wenig hygroskopisch und giebt sein Wasser unter Dunklerfärbung bei 105° quantitativ ab.

Analysen:

Für $\text{CdCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$	berechnet %	gefunden %
CdO	19.39	19.89
K_2O	14.32	14.53
4CrO_3	60.82	60.60
$2\text{H}_2\text{O}$	5.47	5.58
	100.00	

Kupfer-Ammoniumbichromat. $2\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Dasselbe wird sehr leicht und bequem erhalten, wenn man die heifs konzentrierte Lösung eines Moleküls Ammoniumbichromat mit 1 Mol. Kupferbichromat, sei es in festen Krystallen oder in konzentrierter Lösung von bekanntem Gehalte¹ versetzt. Es krystallisiert dann beim Erkalten oder bei der Konzentration im Vakuum in langen, dunkelhonigbraunen Nadeln von ca. 1 cm Länge und dem Habitus sehr spitzer tetragonaler Skalenoëder.

Sie enthalten Wasser und verlieren dasselbe bei 100° quantitativ. Jedoch macht sich eine weitgehende Zersetzung der Substanz geltend. Die Wasserbestimmung wurde deshalb im Verbrennungsröhr ausgeführt. Die Verbrennung der Substanz erfolgte sehr heftig, unter Feuererscheinung und Abscheidung pulverigen Chromoxyds.

Analysen:

	Für $2\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$	berechnet %	gefunden %	
			I.	II.
2CuO		11.17	11.69	—
6NH ₃		7.17	7.61	7.47
3H ₂ O		3.79	—	—
10CrO ₃		70.29	71.04	—
6H ₂ O		7.58	8.48	—

Doppelsalze von Bichromaten mit Quecksilbercyanid.

E. JÄGER und G. KRÜSS haben in einer ausführlichen Untersuchung über das Chrom¹ eine Anzahl Doppelsalze von Alkalibichromaten mit Quecksilberchlorid beschrieben. Analoge Salze mit Quecksilbercyanid haben die Verfasser nicht darzustellen versucht.

Nun giebt WYROUBOFF² an, neben einem bereits von DARBY³ beschriebenen Doppelsalz $3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{K}_2\text{CrO}_4$ auch einen Körper von der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten zu haben. Er stellte ein molekulares Gemenge von Quecksilbercyanid und Kaliumbichromat in heifser Lösung dar und liefs die Flüssigkeit langsam auf genau 10° abkühlen. Es trat alsbald eine flockige Trübung ein, die sich als Niederschlag zu Boden setzte. Dieser enthielt eine kleine Menge winziger, aber deutlicher Krystalle von obiger Formel.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889), 2028.

² *Bull. Soc. franç. minéral.* (1880), Heft 6.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 65, 205.

Wir bemühten uns vergebens, dieses Salz zu erhalten. Analoge Versuche mit Ammonium- und Natriumbichromat hatten das gleiche Resultat.

Die Schwermetallbichromate verhielten sich nun gerade umgekehrt. Ihre konzentrierten Lösungen wurden erhalten durch Auflösen einer bestimmten Menge Metallhydroxyd in ihrem doppelten Äquivalent konzentrierter Chromsäurelösung. Diese Lösungen mengten wir nun mit siedend konzentrierten Sublimatlösungen in verschiedenen Verhältnissen. Beim Erkalten schied sich indes das Quecksilberchlorid in Nadeln oder federfahnenähnlichen Gebilden zum grossen Teil wieder aus. Verdampfte man nun die noch quecksilberhaltige Mutterlauge nahe ihrem Siedepunkte, so gestand sie schliesslich zu einem Syrup, der von langen, im Inneren völlig farblosen Nadeln durchsetzt war.

Als wir nun statt Quecksilberchlorid das Cyanid anwandten, kamen wir zu schön krystallisierten und wohl charakterisierten Doppelverbindungen.

Ein Salz dieser Art ist sogar seit langem bekannt und von DARBY¹ dargestellt worden.

Silberbichromat-Quecksilbercyanid. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$.

DARBY löste das ebenfalls von ihm gefundene Doppelsalz, $3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{K}_2\text{CrO}_4$, in Wasser, versetzte mit Silbernitrat, solange noch eine Fällung auftrat, löste letztere dann in der Siedehitze in der gerade nötigen Menge Salpetersäure und liess erkalten.

Es ist indes viel einfacher, Silbernitrat und Quecksilbercyanid in molekularen Mengen in heissem Wasser zu lösen und solange Kaliumbichromatlösung zuzugeben, bis die jedesmal entstehende Fällung sich nurmehr langsam auflöst. Dann lässt man mit dem Wasserbad abkühlen.

Das Doppelsalz entsteht ferner, wenn man zu den siedenden Lösungen der im Nachstehenden beschriebenen Doppelsalze Silbernitrat in beliebigen Mengen zusetzt.

Da dasselbe in heissem Wasser sehr viel leichter löslich ist, als in kaltem, scheidet es sich bei all diesen Darstellungsweisen zum grössten Teil krystallisiert ab. Es bildet bei langsamem Erkalten bis zu 3 cm lange, aus radial angeordneten haardünnen Pris-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 65, 205. DARBY'S Mitteilung wurde uns erst bekannt, als schon einige Körper dieser Reihe analysiert waren.

men bestehende, schilfblattähnliche Krystallaggregate von wunderschön goldroter Farbe und eigentümlichem irisierenden Glanz.

Das Salz ist vollkommen siedebeständig. Beim Erhitzen explodiert es heftig unter Abscheidung von Chromoxyd, metallischem Silber und Quecksilber.

Analyse:

Für $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$
1 g

berechnet
24.70 %

gefunden
25.09 %

Es mag gleich hier bemerkt werden, daß das analoge Thalliumdoppelsalz nicht erhalten werden konnte. Das Thalliumbichromat schließt sich also hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit dem Silberbichromat an, während es in seinem Verhalten gegen Quecksilbercyanid an die Alkalibichromate erinnert.

Zu den Doppelsalzen der übrigen Metalle gelangten wir nicht so mühelos, wie DARBY zu dem oben beschriebenen Silberdoppelsalz. Dieses ist schwer löslich, jene hingegen sehr leicht löslich, und ihre konzentrierten Lösungen zeigen (in unreinem Zustande) erhebliche Zersetzlichkeit.

Während die quecksilberchloridhaltigen Lösungen der Metallbichromate beim Eindampfen auf dem Wasserbade völlig klar blieben, wurde durch Einführung des Quecksilbercyanids bei Wasserbadtemperatur eine weitgehende Zersetzung hervorgerufen. Es schied sich nach einiger Zeit ein dicker, schmieriger Niederschlag ab, und die Flüssigkeit roch nach Blausäure.

Freie Chromsäure wirkt auf Quecksilbercyanid noch weit schneller ein, namentlich in siedender Lösung. Die sich hierbei abscheidenden Schmierer stellten ein Gemenge von Chromichromat mit Merkurichromat dar, in dem Filtrat konnte Ammoniak nachgewiesen werden, während das bei der Reaktion freiwerdende Gas sich als reine Kohlensäure erwies. Die Blausäure wird augenscheinlich durch die Bichromsäure, wie durch alle starken¹ Säuren, verseift unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak, und erstere weiterhin unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Oder es bildet sich zuerst Cyansäure, die in der sauren Lösung keinen Bestand hat und momentan zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak.

Da der hier skizzierte Vorgang nicht nur bei Wasserbadtemperatur, sondern auch in der Kälte, wenn auch weit langsamer vor sich geht, so mußten wir versuchen, die Bedingungen zu erfahren,

¹ Vergl. Inaugural-Dissertation.

unter denen wir die grössten Ausbeuten an den nachstehend beschriebenen Verbindungen erhielten. Es zeigte sich, daß vor allen Dingen ein Überschufs an Chromsäure schädlich wirkte; sodann, daß die Verdampfung der Lösungen am besten bei 45° vorgenommen wurde, während ein rascher trockener Luftstrom über die Lösung strich. Ausser beim Kobaltsalz konnten wir die Ausbeute nie über 10% steigern.

Die Umkrystallisation bereitete meist keine Schwierigkeiten mehr. Sie konnte ohne Gefahr bei gelinder Wärme vorgenommen werden. Bei völliger Reinheit der Substanz blieb die Lösung selbst bei Siedehitze völlig klar. Auf diese auffallende Thatsache werden wir unten zurückkommen.

Die dergestalt gewonnenen Doppelsalze sind fast durchgängig hübsch krystallisiert. Sie bilden, mit Ausnahme des Kupfers und Silbers, eine isomorphe Reihe. Die Krystalle zeigen die Formen des rhombischen Systems und sind sehr flächenarm, indem nur Basis und Prisma, in manchen Fällen auch das Brachypinakoid, auftreten. Sie besitzen Demantglanz, sind nicht hygroskopisch, sondern verlieren ihr Wasser im Gegenteil beim Liegen an der Luft zum Teil und werden undurchsichtig. Ihre Farbe ist etwas heller als die des Kaliumbichromats, wenn die Salze des betreffenden Metalles ungefärbt sind; andernfalls tritt eine entsprechende Nuance auf. Sie lösen sich leicht in Wasser und sind darin bei Siedehitze beständig.

Erhitzen auf höhere Temperaturen ruft eine heftige Detonation hervor, indem der Sauerstoff der Chromsäure auf die Cyangruppen wirkt. Es verbreitet sich hierbei ein feiner Staub von Metalloxyd und Chromoxyd, und die Wand des Reagensglases beschlägt sich mit einem Quecksilberspiegel. Tränkt man Filtrierpapier mit einer konzentrierten Auflösung eines solchen Doppelsalzes, so fängt es bereits bei 150° im Trockenschrank mit heller Flamme zu brennen an.

Kobaltbichromat-Quecksilbercyanid. $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Doppelsalz ist vor allen anderen durch außerordentliche Beständigkeit, tadellose Krystallisation und bequeme Darstellung ausgezeichnet.

1 Mol. Kobaltnitrat, 1 Mol. Ammoniumbichromat und 2 Mol. Quecksilbercyanid werden in möglichst konzentrierten heißen Lösungen gemischt und das Gemenge der Verdunstung bei 45° ausgesetzt. Die reichliche Krystallisation wird abgepresst und einer

ein- bis zweimaligen Umkrystallisation unterworfen. Dies kann leicht geschehen, da die Lösung vollkommen siedebeständig ist.

$\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ bildet bräunlichrote, durchsichtige, diamantglänzende Täfelchen mit scharfen Formen und rhombischer, flächenarmer Begrenzung. Sie sind so weich, daß sie beim Trocknen mit Filtrierpapier gänzlich zerbrechen. Es konnten deshalb keine messbaren Krystalle isoliert werden.

Ihr Pulver ist schön goldgelb. Der Luft ausgesetzt, verlieren dieselben ihre Durchsichtigkeit und geben ihr Krystallwasser allmählich ab. Dieser vollkommene Gegensatz zu dem hygroskopischen, enorm löslichen Kobaltbichromat ist beachtenswert.

Das gänzlich wasserfreie Salz ist dunkelbraunrot, behält aber die Formen des wasserhaltigen Körpers bei.

Sowohl die getrocknete wie die wasserhaltige Substanz löst sich klar in Wasser und kann in Lösung lange Zeit aufbewahrt werden; dagegen zeigte ein monatelang aufbewahrtes Präparat eine schwache Zersetzung.

Erhitzen des trockenen Salzes auf ca. 300° führte heftige Verpuffung herbei, indem eine dicke Wolke von Kobalt- und Chromoxyd entstand und das Reagensrohr sich mit einem Quecksilberspiegel belegte.

Analysen:

Für $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$		berechnet %	gefunden %			
			I.	II.	III.	IV.
2Hg	44.25	44.16	44.08	44.09	—	—
4CN	11.50	—	—	—	—	11.18
CoO	8.23	{ 25.37	25.05 }	8.23	16.59	—
Cr_2O_3	16.81					
3O	5.30	—	—	5.15	—	—
7H ₂ O	13.91	13.97	14.04	13.99	—	—
	100.00					

Nickelbichromat-Quecksilbercyanid.

Ganz im Gegensatz zu dem so vorzüglich charakterisierten Kobaltdoppelsalz läßt sich eine analoge Nickelverbindung kaum in definierbarem Zustande erhalten.

1 Mol. Nickelnitrat, 1 Mol. Ammoniumbichromat und 1 Mol. Quecksilbercyanid wurden in heiß konzentrierten Lösungen gemischt. Man erhält bald schmutziggrüne, pillenähnliche Konkretionen von 1—2 mm Durchmesser.

Die Analyse ergab die angenäherte Formel $\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Doch sind die Resultate nicht so scharf, daß wir dieselben als einen strikten Beweis für die Formel betrachten möchten.

Kadmiumbichromat-Quecksilbercyanid. $\text{CdCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Kadmiumbichromatlösung wurde mit ungefähr dem doppelten Äquivalent Quecksilbercyanid in siedend konzentrierter Lösung zusammengebracht und bei gelinder Wärme eingedunstet. Die am Schalenrande abgeschiedenen Krystalle wurden thunlichst gereinigt und umkrystallisiert.

Das Salz bildet morgenrote, nicht hygroskopische, vollkommen klare und demantglänzende Tafeln, die beim Erhitzen Wasser abgeben, dann unter Feuererscheinung detonieren, wie das Kobaltsalz.

Die Wasserbestimmung mußte im Vakuum vorgenommen werden, da andauerndes Erhitzen im Trockenschrank Zersetzung herbeiführte. Das wasserfreie Salz besaß Form und Glanz der Krystalle, war aber tief braunrot geworden. Es löste sich tadellos und ohne Trübung im Wasser.

Analysen:

Für $\text{CdCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	berechnet %	gefunden %
Cr_2O_3	15.88	15.31
3 O	5.01	4.95
$7\text{H}_2\text{O}$	13.14	13.29

Zinkbichromat-Quecksilbercyanid. $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Eine konz. Lösung von Zinkbichromat, deren Gehalt genau bekannt war, wurde mit der äquimolekularen Menge siedend konzentrierter Quecksilbercyanidlösung versetzt. Die Zersetzung war hier besonders stark. Das analysenfähige Material bedeutete eine Ausbeute von 2%.

Die Krystalle sind denen des Kadmiumdoppelsalzes ganz ähnlich. Sie bilden große Tafeln mit rhombischer Begrenzung, besitzen schön morgenrote Färbung und Demantglanz. Bei 100° geben sie unter Zersetzung und Dunklerfärbung Krystallwasser ab. Bei höherer Temperatur erfolgt Detonation. Sie lösen sich leicht und vollkommen in Wasser auf. Die so erhaltene Lösung der reinen Substanz war ganz siedebeständig.

Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel: $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Für $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	berechnet %	gefunden %
Zn	8.90	9.28
Hg	43.92	44.45

Kupferbichromat-Quecksilbercyanid. $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Es gelang nicht, ein mit den vorhergehenden Körpern isomorphes Salz zu erhalten. Statt seiner entstand in sehr schlechter Ausbeute ein undeutlich krystallisiertes, aber homogenes Produkt von obiger Zusammensetzung.

Die Krystallkörner waren grünstichig dunkelbraun, körnig, und ließen das System nicht erkennen. Die Flächen waren schlecht ausgebildet. Das Salz ist nicht hygroskopisch, löst sich aber leicht in Wasser auf. Mehr als gelinde Wärme verträgt jedoch diese Lösung nicht. Auch das feste Salz zersetzt sich schon bei 100° , so daß die Wasserbestimmung im Vakuum vorgenommen werden mußte. Das wasserfreie Salz war erdig braun und hatte allen Glanz verloren, löste sich jedoch ohne Trübung in Wasser.

Analysen:

Für $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	berechnet %	gefunden %	
		I	II
1 CuO	12.79	12.79	13.05
Cr ₂ O ₃	24.48	24.04	23.88
3 O	7.71	7.71	—
Hg(CN) ₂	40.56	40.63	—
5 H ₂ O	14.46	13.27 ¹	—
	100.00		

Die mit den dreiwertigen Metallen angestellten, ganz analogen Versuche führten zu einem negativen Resultate. Ein fernerer Versuch mit Bleibichromat mißlang ebenfalls, da dieses Salz auch mit konz. Quecksilbercyanidlösung momentan zerfällt.

* * *

Auf Seite 457 ist gezeigt worden, daß Chromsäure und Bichromate auf Quecksilbercyanid energisch oxydierend einwirken. Vornehmlich in der Wärme oder bei langem Stehen auch in der Kälte vollzieht sich diese Einwirkung quantitativ.

Andererseits ist bei der Besprechung vorstehend genannter Doppelsalze wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, daß

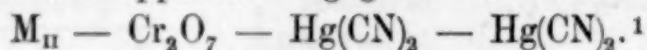
¹ 4 H₂O würden 11.9% erfordern!

ihre Lösungen in reinem¹ Zustande nicht nur bei Zimmerwärme, sondern auch bei höheren Temperaturen vollkommen beständig sind, die Salze sogar aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden können.

Man muß hieraus schließen, das die Bichromat-Quecksilbercyaniddoppelsalze eine derartige Struktur besitzen, daß der verfügbare Sauerstoff der Bichromsäure nicht auf den Kohlenstoff des Quecksilbercyanids einwirken kann.

Nun zerfallen alle „echten“ Doppelsalze — nach allgemeiner Anschauung — bei der Auflösung in Wasser in ihre Komponenten, also hier Quecksilbercyanid und Schwermetallbichromat. Demnach wären doch die Bedingungen gegeben, die einen raschen Zerfall der betreffenden Substanzen hervorrufen könnten.

Die naheliegendste Annahme zur Erklärung der Siedebeständigkeit der betreffenden Lösungen, die Annahme eines komplexen Ions, $\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$, wurde durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung unhaltbar gemacht. Ein komplexes Salz hätte in zwei Ionen, $\text{M}_{II} - \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$, zerfallen müssen, ein echtes Doppelsalz dagegen in vier Bestandteile:



Gefunden wurde das Molekulargewicht 188, berechnet ist 779; demnach $i = 4.14$. Das Resultat entspricht demnach der Annahme, daß ein echtes Doppelsalz vorliegt.

Ein zweiter Versuch, das Verhalten der fraglichen Lösungen zu erklären, der freilich experimentell nicht geprüft werden konnte,

¹ Wiederholt ist darauf hingewiesen worden, daß die unreinen Lösungen rasch der Zersetzung anheimfallen, während die reinen Lösungen haltbar sind. Ähnliche Erscheinungen sind von O. WALLACH (*Ann. Chem. Phys.* 241) beim Amylenitrosat und von V. MEYER an den Nitrolsäuren beobachtet worden. Letzterer giebt eine sehr annehmbare Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung (*Ann. Chem. Phys.* 175, 138). Auf die vorliegenden Körper übertragen, würde eine kleine Verunreinigung, etwa von freier Bichromsäure, auf einige Moleküle des Doppelsalzes zersetzend einwirken; hierbei würde genug Wärme frei, um die nächsten Moleküle auf die Zersetzungstemperatur zu erwärmen. Die von diesen ausgegebene Wärme wäre wiederum genügend, um bei einer weit größeren Anzahl von Molekülen den Anstoß zur Vernichtung der gespannten inneren Gleichgewichtslage zu geben etc. Da die Mengen der in gleichen Zeiträumen angegriffenen Moleküle in geometrischer Proportion stehen müssen, so ist es klar, daß die Zersetzung, wenn einmal begonnen, rasch vor sich geht, bis zu einem gewissen Punkt, wo infolge der eingetretenen Verdünnung der Lösung, die Zersetzung wieder zunehmend langsamer wird.

² $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ist in wässriger Lösung sehr schwach dissoziiert!

stützt sich auf die Wahrscheinlichkeit, daß auch die echten Doppelsalze in konzentrierten Lösungen Doppelmoleküle bilden. Tritt dies bei unseren Salzen ein, so bleibt die Lösung in Bezug auf die dissoziierten, also noch reaktionsfähigen Komponenten stets verdünnt, und die Zersetzung kann überhaupt nicht eintreten.

* *

Schließlich möchten wir noch auf eine merkwürdige Beziehung zwischen den oben beschriebenen Verbindungen und den Sulfaten derselben Metalle hinweisen. Sie haben nämlich, wie die folgende Tabelle zeigt, gleichen Krystallwassergehalt:

$\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{CdCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Cd}, \text{Mg})\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$	Ag_2SO_4

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1895.

Nachtrag zum Verzeichnis der Veröffentlichungen von Gerhard Krüss.

- 2a. Über die Schwefelverbindungen des Molybdäns, Promotionsschrift. (*Lieb. Ann.* 225, 1—57.)
- 11a. Untersuchungen über das Uran von CLEMENS ZIMMERMANN (mit ALIBEGOFF). (*Lieb. Ann.* 232, 273—347.)
- 15a. Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes, Habilitationsschrift. München 1886.
- 35a. Die Komponenten der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden IV (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 585—588.)

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Molekulargewichtsbestimmungen von Flüssigkeiten, von PH. A. GUYE. (*Compt. rend.* 119, 852—854.)

Aus dem kritischen Koeffizienten (absolute kritische Temperatur: kritischem Druck) und der molekularen Brechung kann man das Molekulargewicht eines Körpers im kritischen Zustande bestimmen. Je nachdem der Körper beim Übergang in den flüssigen Zustand Polymerisation erleidet oder nicht, nimmt nun der Ausdruck

$$f = \frac{\log p_c - \log p}{T_c - T}$$

Werte an, die einerseits zwischen 3.2 und 4.1 andererseits zwischen 2.8 und 3.1 liegen. Hieraus ergibt sich die Anwendbarkeit der Methode nicht allein für den kritischen, sondern auch für den flüssigen Zustand mancher Körper. Eine Reihe von Berechnungen, die Verf. bei mehreren Kohlenwasserstoffen ausführt, bestätigen die Richtigkeit.

Rosenheim.

Beobachtungen über die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und der Dichte fester und flüssiger Körper, von UGO ALVISI. (*Gazz. chim.* 25, 31.)

Verf. stellt sich die Aufgabe, eine allgemeine Beziehung aufzufinden zwischen der GröÙe des Molekules und der Dichte fester und flüssiger Körper. Er untersuchte eine große Anzahl Verbindungen, wobei er sich des Begriffs „Molekularvolumen“ als einer einfachen Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem spezifischen Gewicht bedient, ohne, wie er ausdrücklich hervorhebt, sich darüber aussprechen zu wollen, was der Inhalt dieses Begriffes sei. Indem dabei das Molekulargewicht durch das Äquivalentgewicht ersetzt wurde, resultierte das Äquivalentvolumen. Zuerst wurden Halogen-Verbindungen untersucht (s. die Tabellen im Original). Aus den gefundenen Daten geht hervor, daß von den Äquivalentgewichten der Chlorverbindungen die meisten (etwa $\frac{3}{4}$ der untersuchten) sich um die Durchschnittszahl 26 bewegen, die der Bromide um 32, der Jodide um 38. Jede Gruppe für sich betrachtet, ergäbe sich daraus die einfache Hypothese, daß in gleichen Volumen gleiche Mengen von Äquivalenten enthalten seien. Bei der einfachen Beziehung zwischen Molekular- und Äquivalentgewicht wäre die Analogie mit den Gasen sehr klar. Verf. betrachtet nun die Verbindungen, welche nicht die bei der Mehrzahl gefundenen Konstanten ergeben haben. Am meisten weichen ab die Metalloidverbindungen, stark differieren auch die Verbindungen mit einwertig funktionierenden Metallen und Metalloiden (z. B. $\text{JCl}_3 = 25$, $\text{JCl} = 51.7$; $\text{HgCl}_2 = 25.1$, $\text{HgCl} = 33$ etc.). Am nächsten stehen sich die Molekularvolumina isomorpher und analog zusammengesetzter Salze. Die regelmäßigen Differenzen zwischen Chloriden, Bromiden und Jodiden desselben Elementes und von derselben Verbindungsform entsprechen dem SCHRÖDERSchen Parallelsterismus. Verf. wird seine Untersuchungen fortsetzen.

Sertorius.

Die Gefrierpunkte von verschiedenen Flüssigkeitsgemengen, von RAOUL PICTET und MICHAEL ALTSCHUL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 18—23.)

Die Gefrierpunkte von verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser.

Das Molekularvolum bei absolutem Nullpunkt, von C. M. GULDBERG. (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 1—17.)

Erklärung, betreffend die Allgemeingültigkeit des Siedekorrespondenzgesetzes, von U. DÜRING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 366.)

Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung, von Z. D. H. SKRAUP. (*Monatsh. Chem.* 15, 775—786.)

		Stärke in wässriger Lösung (BREDIG)
Cinchonidin	1	—
Trimethylamin . . .	1.4	0.0074
Benzylamin	3	0.0025
Ammoniak	5	0.0023
Methylamin	21	0.050.

Hofmann.

Studien über die Löslichkeit von festen Nichtelektronen in Mischungen zweier Flüssigkeiten, von A. F. HOLLEMAN und A. C. ANTUSCH. (*Rec. trav. chim.* 13, 277—308.)

I. Löslichkeit in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser. Hofmann.

Bemerkung, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 419.)

Verf. bespricht die Versuche von THADDÉE (Diese Zeitschr. 8, 394 R.) und erwähnt von ihm ausgeführte ähnliche, noch nicht veröffentlichte Versuche, die jedoch einstweilen wegen der besonderen Schwierigkeiten bei der Ausführung aufgegeben wurden.

E. Thiele.

Über die spezifische Wärme einiger zusammengesetzter Gase, von J. W. CAPSTICK. (*Chem. News* 71, 91.)

Es zeigt sich, daß korrespondierende Halogensubstitutionsprodukte desselben Kohlenwasserstoffes gleiche Werte für die spezifische Wärme ergeben. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei isomeren Körpern.

E. Thiele.

Anorganische Chemie.

Methode der Molekulargewichts- und Konstitutionsbestimmung, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 410.)

Vergl. Diese Zeitschr. 8, 338.

Argon, ein neuer Gemengteil der Atmosphäre, von LORD RAYLEIGH und W. RAMSAY. (*Journ. pr. Chem.* 51, 214—216.)

Diese Publikation ist ein Auszug, den E. v. MEYER aus einer ihm von RAMSAY gesandten Mitteilung genommen hat. Da 1 l atmosphärischer Stickstoff, aus Luft auf verschiedene Weise isoliert und gereinigt, 1.2572 g wiegt, 1 l chemischer Stickstoff aber, aus Stickoxyd, Stickoxydul, Harnstoff etc. abgeschieden, nur 1.2505 g, so muß man annehmen, daß dem atmosphärischen Stickstoff ein spezifisch schwereres Gas beigemischt sei. Dies ist das Argon (Symbol A). Der Name soll die chemische Indifferenz des Körpers ausdrücken. Die Trennung vom Stickstoff gelingt mittels rotglühender Magnesiumschnitzel,

welche Magnesiumnitrid bilden, oder dadurch, daß man den Stickstoff mit Hilfe von Induktionsfunken mit Sauerstoff vereinigt. 0.8—0.9% des atmosphärischen Stickstoffes erweisen sich in beiden Fällen als indifferent. Der Siedepunkt des Argons liegt bei -187° , der Schmelzpunkt bei -189.5° . Die kritische Temperatur beträgt -121° , der kritische Druck 50.6 Atmosphären. Das Spektrum zeigt mehrere Hauptlinien, die bei keinem bekannten Körper aufgefunden wurden. Aus dem spezifischen Gewicht des Gases, ca. 20, wenn Wasserstoff = 1, würde das Atomgewicht zu ca. 20 folgen, doch spricht die experimentell bestimmte Schallgeschwindigkeit in dem Gase dafür, daß dieses einatomig sei und somit ein Atomgewicht ca. 40 habe. Verbindungen konnten mit dem neuen Körper nicht erreicht werden.

Hofmann.

Über die Natur des neuen in der Atmosphäre angenommenen Elementes,

von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 71, 91.)

Verf. hält das Argon für eine Modifikation des Stickstoffes, und vergleicht dasselbe, dem Beispiele anderer Chemiker folgend (*Diese Zeitschr.* 7, 431 R., 8, 401 R.), mit dem Ozon in Beziehung zum Sauerstoff.

E. Thiele.

Über das zweiwertige Kohlenstoffatom (II. Abhandlung), von J. U. NEF.

(*Proc. Amer. Acad.* [1894] 151—193 und *Lieb. Ann.* 280, 291—342.)

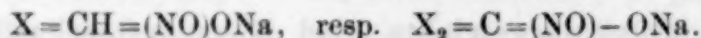
In dieser Abhandlung weist Verf. unter anderem die Identität von Knallsäure mit Carbyloxim nach, so daß ihr die Konstitution $C=N-OH$ zukommt. Aus der großen Ähnlichkeit der knallsauren und Cyanmetallsalze folgert Verf. demnach, daß letztere sich vom Isocyan und nicht vom Cyan ableiten. Die Analogie zwischen Knallsäure und Blausäure wurde weiterhin dadurch bestätigt, daß es gelang, durch Einwirkung von Ferrosulfat auf eine Lösung von Knallnatrium ein dem Ferrocyanatium ganz entsprechendes, in schönen gelben Nadeln krystallisierendes ferroknallsaures Natrium, $Na_4Fe(ON=C)_6$, zu erhalten. Das Salz giebt mit Eisenchlorid eine äußerst empfindliche Farbenreaktion, eine tiefrote Färbung. Das Eisen in dem Salze selbst ist wie in den entsprechenden Doppelcyaniden durch die üblichen Reagentien nicht nachweisbar.

Rosenheim.

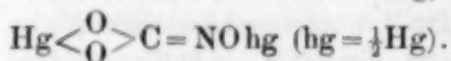
Über die Konstitution der Salze der Nitroparaffine, von J. U. NEF. (*Proc.*

Amer. Acad. [1894] 124—150 und *Lieb. Ann.* 280, 263—291.)

Folgende Punkte dieser Arbeit sind von Interesse für den Anorganiker: Nach Versuchen des Verf. ist in den Salzen der Nitroparaffine das Metall nicht an den Kohlenstoff direkt, sondern an Sauerstoff gebunden, entsprechend der Formel:



Setzt man zu einer Lösung von Natriumnitromethan Quecksilberchlorid, so entsteht eine zuerst weiße Fällung, die sehr bald gelb wird, höchstwahrscheinlich Quecksilbernitromethan, und sehr schnell durch Wasseraustritt in Knallquecksilber, $(C=N-O)_2Hg$, übergeht. Daneben entsteht noch eine zweite interessante Metallverbindung, ein basisches Quecksilberkohlendioxidoxim,



Rosenheim.

Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs. Antwort an Herrn

V. MEYER, von M. FILETI. (*Journ. pr. Chem.* 51, 197—204.)

Aus den Versuchen von V. MEYER und HARRIS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1482 und 3143, ergibt sich nicht, daß die Dissoziation des Kalomels eine vollständige sei. Die bekannten Thatsachen führen nur zur Annahme einer

partiellen Dissoziation. Wäre nun das Molekül des Kalomeldampfes Hg_2Cl_2 , so müßte eine teilweise Dissoziation die Dampfdichte von 16.28 zwar herabdrücken, könnte sie aber nicht auf 8.14 bringen. 8.14 ist aber die experimentell bestimmte Dampfdichte und diese entspricht der Formel HgCl , wie dies Verf. *Gazz. chim.* 11, 341 gezeigt hat, indem er eine eventuelle Dissoziation in Hg und HgCl_2 durch Verdampfen in Sublimatdampf zu verhindern trachtete. Daß dies nicht gelungen sei, haben nach des Verf. Ansicht MEYER und HARRIS nicht entschieden.

Hofmann.

Über Kalomel, von VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 364.)

Verf. weist die Einwendungen von FILETI (vergl. voriges Referat) gegen seine Anschauungen über den Molekularzustand des Kalomeldampfes zurück, und hält die Schlußfolgerung seiner ersten Abhandlung aufrecht, daß dem Kalomeldampf die Formel Hg_2Cl_2 zukommt.

E. Thiele.

Die Zusammensetzung und Konstitution gewisser Legierungen, von C. R.

ALDER WRIGHT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 1014—1019.)

Verf. giebt eine Zusammenstellung seiner langjährigen Untersuchungen über Legierungen (vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 234). Es dienten zur Herstellung der Legierungen die neun Metalle: Blei, Wismut, Zink, Aluminium, Zinn, Silber, Kupfer, Kadmium, Antimon, aus denen Verf. 36 zweifache, 84 dreifache, 126 vierfache, 126 fünffache, 84 sechsfache, 36 siebenfache, 9 achtfache, 1 neunfache Legierung erhielt. Er unterscheidet zwischen wirklichen und idealen Legierungen. Letztere sind Kombinationen von Metallen, die sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischen lassen. Betreffs vieler interessanter Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Rosenheim.

Die Verdichtung von Gasen durch poröse Körper, besonders die Metalle der Platingruppe bei der Elektrolyse, von M. CAILLETET und E.

COLLARDEAU. (*Compt. rend.* 119, 830—834.)

Von zahlreichen untersuchten Substanzen haben nur die edlen Metalle, die durch die Elektrolyte oder deren Zersetzungsprodukte chemisch nicht verändert werden, die Fähigkeit, Gase zu kondensieren. Die Menge der kondensierten Gase steigt mit dem Drucke und erreicht bisweilen eine Höhe, welche die in den gewöhnlichen Bleiakkumulatoren kondensierten Gasmengen bei weitem übersteigt.

Rosenheim.

Bemerkungen zu dem Vorstehenden, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 119, 834.)

Verf. weist darauf hin, daß es sich beim Palladium und Platin nicht um Kondensationen handle, sondern daß die Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff hierbei bekanntlich auf die Bildung wahrer chemischer Verbindungen zurückzuführen sei.

Rosenheim.

Analytische und Angewandte Chemie.

Über die Bestimmung von Brom neben Chlor, von W. WENSE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 13—14.)

Zur Bestimmung kleiner Mengen Brom neben viel Chlor versetzt Verf. die Salzlösung in einem der für jodometrische Bestimmungen dienenden Apparate mit etwas mehr Chlorwasser als nötig ist, um alles Brom in Freiheit zu setzen. Das Gemisch von Chlor und Brom wird in eine gekühlte Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt eingeleitet und die Destillation unterbrochen,

sowie alles Brom ausgetrieben ist. In einem aliquoten Teile des auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Destillates wird das abgeschiedene Jod titriert, in einem anderen Teile durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen der Salzgehalt bestimmt. Alsdann wird nach folgenden Gleichungen der Chlor- bzw. Bromgehalt bestimmt:

$$J = c + b + D. \quad D = 0.5866 b + 2.5773 c.$$

J = die in der Vorlage abgeschiedene Menge Jod.

D = Gewichtsabnahme des Jodkaliums durch Aufnahme von Cl und Br.

c = die absorbierte Chlormenge; b = die absorbierte Brommenge.

(Vergl. hierzu die viel bequemere Methode von C. FRIEDHEIM und R. J. MEYER. *Diese Zeitschr.* 1, 421.) Rosenheim.

Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen, von JAMES WALKER und JAMES HENDERSON. (*Chem. News* 71, 103.)

Verf. schlagen eine Vereinigung der Methoden von CARIUS und VOLHARD vor. Die Substanz wird mit einer abgewogenen Menge Silbernitrat in der üblichen Weise im Einschmelzrohr erhitzt und dann der Überschuss des Silbernitrates durch Titration mit Rhodanamon und Eisenalaun als Indikator bestimmt. E. Thiele.

Eine neue Methode der quantitativen Bestimmung von Stickstoffoxydul, von GEO. T. KEMP. (*Chem. News* 71, 108. *Johns Hopkins University Circular* 14, 116.)

Das mit einem Überschuss von Kohlenmonoxyd gemischte Gas wird durch Überleiten über eine glühende Platinspirale verbrannt und das entstandene Kohlendioxyd durch Ätzkali absorbiert und gewogen. E. Thiele.

Über die Bestimmung von Ätzalkalien und Alkalikarbonaten bei Gegenwart von Alkalicyaniden, von J. E. CLENNELL. (*Chem. News* 71, 93.)

Ätzalkalien, Alkalikarbonate und Alkalicyanide können neben einander mit für praktische Zwecke genügender Genauigkeit bestimmt werden, indem zunächst der Gehalt an Cyanid durch direkte Titration mit Silbernitrat ermittelt wird. Das Alkalihydroxyd + der halben Menge des Karbonates wird dann in derselben Lösung durch Titration mit HCl und Phenolphthalein als Indikator bestimmt und schließlich die Gesamtmenge des Alkali durch direkte Titration mit Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, erhalten. E. Thiele.

Eine neue Methode der Analyse von Zink-Kupferlegierungen, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 71, 92.)

Die Legierung wird in H_2SO_4 gelöst, das Kupfer durch metallisches Magnesium gefällt und das Filtrat mit Natriumacetat gekocht. Das als basisches Acetat gefällte Eisen wird abfiltriert und aus der essigsauren Lösung das Zink durch neuen Zusatz von Magnesium gefällt. E. Thiele.

Zum BORCHERSschen Gaselement, von H. H. BARNES und E. VEESENMEYER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 101—102.)

Verf. untersuchen, indem sie in allen wesentlichen Punkten die Anordnung des Entdeckers beibehalten die Wirkung von kohlensäurefreier Luft und Leuchtgas in der BORCHERSschen Gasbatterie und finden, daß weder eine direkte noch indirekte Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure stattfindet, wenn man eine saure oder kochsalzhaltige Kupferchlorürlösung anwendet. Rosenheim.

Das Gasgravimeter, ein bequemer Apparat für chemische Analyse auf gasometrischem Wege, von G. BOBLÄNDER. (*Zeitschr angew. Chem.* [1895], 49—55.)

Verf. wendet seine schon früher beim „Gasbaroskop“ (*Diese Zeitschr.* 7, 365 Ref.) benutzte Messungsmethode für Gase durch Bestimmung des Druckes bei konstantem Volumen, bei einem neuen, zu denselben Zwecken dienenden Apparate an. Derselbe findet für die Bestimmung solcher Gasvolumina, die aus festen oder flüssigen Körpern erst im Apparat entwickelt werden, wie Kohlensäurebestimmungen in Karbonaten, Wertbestimmungen von Zinkstaub etc., seine Anwendung. Das Gas wird in einem mit Luft gefüllten abgeschlossenen Raume entwickelt und der hierbei entstandene Überdruck bestimmt. *Rosenheim.*

Notiz über eine äußerst einfache Laboratoriumsschleuder. Apparat zur fraktionierten Destillation bei sehr niedrigen Drucken, von GEORG W. A. KAHLEBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 391—395.)

Ein Extraktionsapparat, von C. E. PARKER. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 1177—1178.)

Verbesserte Laboratoriumsapparate, von J. VOLHARD. (*Lieb. Ann.* 284, 233—244.)

Um Wasserbäder mit wirklich konstantem Niveau zu erhalten, ist im Arbeitsraume ein gemeinsames, nach Art der MARIOTTESchen Flasche eingerichtetes Reservoir mit destilliertem Wasser angebracht. Dieses steht in Verbindung mit den nach BECCHI konstruierten Wasserbädern. Im unteren cylindrischen Teil dieser ist seitlich ein enges Rohr nach unten geneigt eingesetzt, welches den Wasserzufluß vermittelt. Der Wasserdruck ist so geregelt, daß sich nur der cylindrische Teil des Kesselchens füllt. Selbstverständlich stehen alle Wasserbäder eines Raumes in nahezu gleicher Höhe.

Der Ofen zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren ist dem Prinzip nach ein Petroleumbad. Indem man anfänglich aus dem Kühler die niedersiedenden Bestandteile des zwischen 130—300° siedenden Petroleums austreten läßt, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist, dann den Rückfluß herstellt, erreicht man völlig konstante Temperaturen, ohne den Gaszufluß regulieren zu müssen. Für Temperaturen unter 130° setzt man dem Petroleum Toluol zu. Die vorzügliche Konstruktion der das zugeschmolzene Rohr umhüllenden Rohre dürfte die mit dem Zerspringen verbundene Gefahr wesentlich vermindern.

Gasöfen für Elementaranalyse erhalten eine Verbesserung durch Anwendung eigens konstruierter Thonkacheln, deren Form hauptsächlich die Rückstrahlung der Wärme nach den Brennern zu verhindern soll. Sie konzentrieren vielmehr die Wärme auf dem zu erhitzenden Rohr. *Hofmann.*

Der Schnee als Luftreiniger, von JOHN B. COPPOCK. (*Chem. News* 71, 92.)

Über Wasserreinigung, von R. HERING. (*Journ. of the Franklin Inst.* 139, 135.)

Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen, von der zu Monokarbonaten gebundenen Kohlensäure nebst Beiträgen zur Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in Wässern, von C. KIPPENBERGER. (Sonderabdruck aus den *Forschungsberichten über Lebensmittel* [1894] 1. Hft. 7—13.)

Zunächst stellt Verf. einige Vorversuche an, um über die Bildung von Doppelverbindungen für sich unlöslicher kohlensaurer Salze mit löslichen kohlen-

sauren und doppeltkohlensauren Salzen Aufschluß zu erhalten. Die Löslichkeit frisch gefällten Magnesiumkarbonates und Calciumkarbonates wird durch Natriumchlorid erhöht. Das erstere weist Verf. durch Hämatoxylin (Blaufärbung), das zweite durch Gallein (Rotfärbung) nach. Kaliumsulfat und Alkalinitrat wirken ebenfalls lösend auf die beiden Erdkarbonate, indem sie mit Magnesium eine Doppelverbindung bilden, mit Calciumkarbonat eine doppelte Umsetzung hervorrufen. Alkalikarbonat verwandelt Magnesiumkarbonat in Sesquikarbonat, das sich wiederum zu Magnesiumkarbonat und Alkalibikarbonat umsetzt. Alkalimonokarbonat bildet mit Magnesiumkarbonat eine Doppelverbindung, wirkt aber auf Calciumkarbonat gar nicht ein. Ferrokarbonat wird durch Alkalibikarbonat als Sesquikarbonat gelöst, an der Luft in Hydroxydul und Hydroxyd zersetzlich, Alkalimonokarbonat dagegen vermindert seine Löslichkeit.

Dann prüft Verf. die Kohlensäurebestimmungen, die auf dem Prinzip der Titration beruhen. Er untersucht zunächst eingehend die Empfindlichkeit der Indikatoren und ihre Abhängigkeit von gelösten Salzen und empfiehlt bei Gegenwart von Ammonsalzen die Anwendung von Azolithmin und Uranin.

Er prüft alsdann fast alle vorgeschlagenen Titrationsmethoden und erhält bei der Bestimmung der freien Kohlensäure mit Kalilauge oder Kaliumkarbonatlösung die genauesten Resultate bei Benutzung von Phenophtalein oder Tropäolein als Indikatoren.

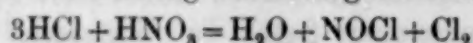
Dann geht Verf. zu den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden der Kohlensäurebestimmungen über und wendet endlich die besprochenen Methoden zur Analyse einer Reihe von Süß- und Mineralwässern an. *Rosenheim.*

Mitteilungen aus der analytischen Praxis, von FR. SCHEIDING. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 78—81.)

Verf. macht einige Vorschläge für bessere Einrichtungen von Waagen, Gewichtssätzen, Wägegläsern und Pyknometern, die größtenteils nichts neues bringen, und veröffentlicht seine Erfahrungen über Fehler in der Alkalimetrie, über Phosphorsäurebestimmungen im Knochenmehl und über die Reduktion von Eisenoxysalzen durch Zink behufs Titrierung mit Chamäleon. Seine Angaben erscheinen nicht überall einwandfrei. So kommt er bei dem letzten Punkte zu dem merkwürdigen, zahlreichen anderen Angaben widersprechenden Ergebnis, daß genaue Resultate bei der Eisentitration nur dann erhalten werden, wenn auf 250 ccm Flüssigkeit weniger als 0.15 g Eisen, mehr als 20 g Zink und 30—50 ccm konzentrierte Schwefelsäure angewandt und vor allem nach Ende der Reduktion 5—6 Stunden gewartet wird, bis unter Luftabschluß gekocht wird. Sonst sollen erhebliche Fehler eintreten und „sogar fast die doppelte Menge gefunden werden“. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von Chlor aus Salzsäure mittels Salpetersäure, von G. LÜNGE und L. PELET. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 3—13.)

Verf. prüfen zunächst die zuerst von H. GOLDSCHMIDT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1880] 13, 925) für die Bildung des Königswassers aufgestellte Formel:



quantitativ auf ihre Richtigkeit und untersuchen dann, nachdem sie diese erwiesen haben, die zahlreichen technischen Darstellungsweisen von Chlor mit Hilfe von Salpetersäure auf ihre wissenschaftliche Grundlage und Ausbeute.

Rosenheim.

Über das Abbinden und Erhärten des Gypses, von KOSMANN. (*Thonind. Ztg.* [1895] 19, 29—30.)

Beiträge zur Kenntnis des Luftmörtels, von E. DONATH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 14—19.)

Über die chemische Zusammensetzung einiger ungarischer Kohlen, von B. VON BITTÓ. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 37—41.)

Die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken, von F. B. AHRENS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 41—44.)

Zink- und zinnhaltige Legierungen, von R. OEHMICHEN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 133.)

Bei der allgemein üblichen direkten Kupellation zink- und zinnhaltiger Silberkupferlegierungen werden fehlerhafte Resultate erhalten; es muß nach den Angaben von KERL „*Metall-Probierkunst*“ S. 323 gearbeitet werden. *Rosenheim.*

Schema für die Analyse von Eisenerzen, von J. J. MORGAN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 1024—1025.)

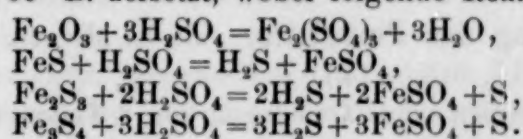
Eine Tabelle, welche die Bestimmung der Bestandteile von Eisenerzen nach den üblichen Methoden enthält. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 69—73.)

Ein Vergleich des von GLADDING empfohlenen Verfahrens (*Diese Zeitschr.* 7, 446) mit der vom Verf. ausgearbeiteten Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 419) zeigt, daß ersteres, ohne genauer zu sein, weit zeitraubender und mühsamer ist. *Rosenheim.*

Neues Verfahren für die Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies mit gleichzeitiger Bildung von Eisensulfat, von B. SCHMIDT. (*Chem. Ind.* [1894] 17, 485.)

Unvollständig gerösteter Schwefelkies wird zwischen 100 und 180° mit Schwefelsäure von 60° B. zersetzt, wobei folgende Reaktionen eintreten:



Der Schwefelwasserstoff wird sofort zersetzt, $3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, und dabei auch alles Eisenoxysulfat zu Eisenoxydul reduziert, so daß nur Eisenvitriol und Schwefel erhalten wird. *Rosenheim.*

Mineralogische und Geologische Chemie.

Studien über Graphit aus Eisen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* [1894] 119, 1245—1250.)

Bei gewöhnlichem Druck aus Eisen ausgeschiedene Krystalle von Graphit sind um so reiner und gegen die Oxydation durch HNO_3 widerstandsfähiger, je höher die Temperatur bei seiner Bildung war; unter Druck gebildete Krystalle haben ein angeschmolzenes Aussehen. Der Gehalt an Wasserstoff läßt sich durch einfaches Erhitzen des Graphits im leeren Raum austreiben. Beim Auflösen des Eisens durch Säuren bilden sich wasserstoff- und sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, welche bei dunkler Rotglut beständig sind, aber ebenso von Graphit durch Verbrennung zerstört werden. *Weinschenk.*

Darstellung von sich aufblähendem Graphit im elektrischen Ofen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* [1895] 120, 17—19.)

Graphit durch einfache Einwirkung hoher Temperatur auf Kohlenstoff dargestellt, bläht sich nach dem Behandeln mit HNO_3 nicht auf, dagegen stets solcher, welcher durch Auflösen von Kohlenstoff in irgend einem Metall bei sehr hoher Temperatur dargestellt worden war. Das Aufblähen des Graphits geht bei $165-175^\circ$ vor sich, und es entwickelt sich dabei im leeren Raume ein Gemenge von CO_2 , N und wolkigen Dämpfen. Weinschenk.

Über ein Vorkommen von Strahlstein in der Umgebung von Ouro Preto, Minas Geraës (Brasilien), von J. C. DA COSTA SENA. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 267—269.)

Über ein Vorkommen von optisch anomalem Kalkeisengranat (Topazolith) aus Algier, von L. GENTIL. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 269—272.)

Beiträge zum Studium der Feldspäte in vulkanischen Gesteinen, von F. FOUQUÉ. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 283—611.)

Durch die optische und chemische Untersuchung einer grossen Anzahl von Feldspäten massiger Gesteine kommt der Verf. zu folgenden Sätzen: 1. Es treten in diesen Gesteinen nur solche Mittelglieder zwischen Albit und Anorthit auf, welche Typen von bestimmter Zusammensetzung darstellen. 2. Diese bestimmt zusammengesetzten Typen sind im stande, in gesetzmässiger Weise miteinander zu verwachsen. 3. Gewöhnlich finden sich mehrere derselben in einem und demselben Gestein beisammen, sowohl unter den Einsprenglingen, als in der Grundmasse, aber fast stets herrscht im einen wie im anderen Falle ein bestimmter Typus vor. 4. Der Kieselsäuregehalt der Feldspäte steht in umgekehrtem Verhältnis zur Reihenfolge der Ausscheidung und die glasige Basis eines Gesteines ist stets saurer als der sauerste Feldspat, welchen dasselbe enthält. Weinschenk.

Künstliche Darstellung des Powellits, von L. MICHEL. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 612—614.)

Durch starkes Erhitzen eines Gemenges von 6 Teilen neutralem Natrium-molybdat, 1 Teil neutralem Natriumwolframat, 3 Teilen Chlorcalcium und 2 Teilen Chlornatrium wurden kleine, farblose, diamantglänzende Krystalle gewonnen, welche optisch und krystallographisch mit dem Powellit übereinstimmen und die Zusammensetzung MoO_3 62.37; WO_3 10.23; CaO 26.41 aufweisen. Weinschenk.

Bestandteile des Cañon Diablo Meteoreisens, von ORVILLE A. DERBY. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1895] 49, 101—110.)

Durch Behandeln des Meteoreisens mit sehr verdünnter Salzsäure konnte eine Anzahl Bestandteile isoliert werden. Die Lösung selbst ergab eine Zusammensetzung, welche mit derjenigen des Kamazits, Fe_{14}Ni , nahe übereinstimmt. Unter den isolierten Gemengteilen fanden sich zunächst zackige Stücke eines etwas Ni-ärmeren Eisens (5.78% Ni + Co), sodann normaler nickelreicher Tănit, gerundete Kryställchen von Cohenit, Nadelchen von Rhabdit und gerundete Körner von Schreibersit, letztere beide wie gewöhnlich gleich zusammengesetzt mit einem Gehalt von ca. 13% P. Es ergab sich gleichzeitig, dass die Härte dieser Phosphoreisenverbindungen so bedeutend ist, dass Korund von dem Pulver derselben noch angegriffen wird. Endlich blieb noch ein

unmagnetischer, kohliger Rückstand mit allerlei wahrscheinlich zufälligen Verunreinigungen, welche kein Interesse bieten. Jedenfalls aber konnte in dem ganzen, nahezu 200 g schweren Stück des zur Untersuchung verwandten Meteor-eisens Diamant nicht aufgefunden werden.

Weinschenk.

Über die Bildung des Dolomits, von C. KLEMENT. (*Bull. Acad. Belge* [1894] 8, 30. Oktober.)

Durch Einwirkung einer konz. Lösung von NaCl, welche $MgCl_2$ und $MgSO_4$ etwa im Verhältnis enthielt, wie sie im Meerwasser vorhanden sind, bei 90–92° wandelte sich Aragonit in ein dem Dolomit nahestehendes Karbonat um, welches von verdünnter Essigsäure nicht angegriffen wurde und bis 68.3% $MgCO_3$ enthielt. Daraus wird geschlossen, daß die kompakten Dolomite in geschlossenen Lagunen aus dem Aragonit der Korallen entstanden, wobei durch die Einwirkung der Sonnenwärme die Mutterlauge konz. und erhitzt wurde, Anschauungen, welche mit dem geologischen Befund an den verschiedensten Vorkommnissen sehr wohl im Einklang stehen.

Weinschenk.

Lorandit, ein neues Thalliummineral, von J. A. KRENNER. (*Math. nat. Ber. Ungarn* [1895] 12.)

Auf den Stufen von Realgar von Allchar in Macedonien finden sich durchsichtige Tafeln von kochenille bis karmesinroter Farbe, welche sich wie Gyps biegen lassen. Dieselben sind monoklin mit den Elementen $a:b:c = 0.85339:1:0.66500$; $\beta = 90^\circ 17'$. Spaltbarkeit nach (10 $\bar{1}$) ausgezeichnet, nach (101) und (100) sehr gut. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $TlAsS_2$ zu; es wird Lorandit genannt.

Weinschenk.

Nantokit von New South Wales, von A. LIVERSIDGE. (*Miner. Mag. Journ. Min. Soc. London* [1894] 10, 326–327.)

Chemische Beiträge zur Geologie von Canada, von G. C. HOFFMANN. (*Ann. Rep. geol. Surv. Canada* [1892/93] 6, 93 S.)

Über ein neues Arseniat von Laurion, von L. MILCH. (*Zeitschr. Krystallogr.* 24, 100–103.)

Auf einem drusigen, eisenschüssigen, quarzitischen Gestein von Laurion sitzen bis 3 mm große, zum Teil oberflächlich verwitterte Krystalle, welche in Ausbildung, Axenverhältnis und optischen Eigenschaften dem Skorodit sehr nahe stehen. Die Analyse nicht vollkommen frischen Materials führte auf die Formel $2 \left[\left\{ \begin{smallmatrix} (FeOH)_9 \\ Pb \end{smallmatrix} \right\} + \left\{ \begin{smallmatrix} (AsO_4)_6 \\ SO_4 \end{smallmatrix} \right\} \right] + 27 H_2O$, worin aber wohl schon die beginnende Zersetzung des Materiales zu erkennen ist. Das neue Mineral erhält den Namen Lossenit.

Weinschenk.

Mineralogische Notizen. VI., von K. VRBA. (*Zeitschr. Krystallogr.* 24, 104–123.)

Bemerkungen über Zinkenite von Oruro in Bolivia, von A. W. STELZNER. (*Zeitschr. Krystallogr.* 24, 125–127.)

Eine krystalline drusige Erzmasse von dunkelstahlgrauer Farbe von obigem Fundorte mit aufgewachsenen haarförmigen Krystallen ergab die Zusammensetzung $2.5(PbS.Sb_2S_3) + (Ag_2S.Sb_2S_3)$, was als silberhaltiger Zinkenit zu deuten ist, für welchen der Name Webnerit vorgeschlagen wird. Die aufgewachsenen Kryställchen bestehen aus gewöhnlichem Zinkenit.

Weinschenk.

Plumboferrit von der Sjögrube, von L. J. IGELSTRÖM. (*Zeitschr. Krystallogr.* 24, 129–130.)

Die basischen Eruptivgesteine von Gran, von W. C. Brögger. (*Quat. Journ. geol. soc.* [1894] 50, 15–37.)

Aus der petrographischen Untersuchung und einer größeren Anzahl von Gesteinsanalysen basischer Eruptivgesteine von Gran im Kristianiagebiet (Norwegen) folgt einesteils, daß die Spaltung eines und desselben Magmas unter verschiedenen physikalischen Bedingungen sehr verschiedene Produkte liefern kann und daß andernteils dieselbe Gruppe von Spaltungsprodukten als Abkömmlinge ganz verschiedener Magmen auftreten können. Die Spaltung selbst geht in direktem Zusammenhang mit den Gesetzen der Krystallisation aus einem Magma vor sich, indem die Bestandteile derjenigen Mineralien, welche sich unter den gegebenen Bedingungen zuerst ausscheiden würden, gegen die Abkühlungsfläche hin diffundieren. Weinschenk.

6114 S
2

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat.

A.

- Acetylen, eine Warnung (Loth. Meyer) 137 R.
 Aldehyd, Oxydation (Thos. Ewan) 133 R., 398 R.
 Alkalien, Bestimmung neben Karbonaten (P. L. Aslanoglou, C. A. Seyler) 236 R.
 Alkalihydroxyde, Bestimmung neben Cyaniden (J. E. Clennell) 468 R.
 Alkalikarbonate, Bestimmung neben Cyaniden (J. E. Clennell) 468 R.
 Alkohol, Leitvermögen (Reg. A. Fessenden) 397 R.
 Alkohol-Wasser-Gemische, Erstarrungspunkte (Raoul Pictet) 396 R.
 Allotropie (C. T. Blanchard) 399 R.
 Aluminium, Bestimmung in Phosphaten (V. Edwards) 407 R.
 — des Handels (H. Moissan) 239 R.
 — s. u. Chrom.
 Aluminiumkarbid (H. Moissan) 230 R.
 Aluminiumlegierungen (M. A. Riche) 408 R.
 — Widerstandsfähigkeit (J. W. Richards) 404 R.
 Aluminiumoxyd, Bestimmung in Mineralphosphaten (W. Hess) 407 R.
 — s. a. u. Thonerde.
 Aluminiumsulfat des Handels (H. v. Keler und G. Lunge) 408 R.
 Ameisensäure, Verhalten zu Thionylchlorid (Ch. Moureu) 232 R.
 Amidochromate (M. G. Wyruboff) 234 R.
 Amine, Bildungsgeschwindigkeit (N. Menshutkin) 130 R.
 Z. anorg. Chem. VIII.

- Ammoniak s. u. Ozon.
 Ammoniumcupriferrocyanid (J. Messner) 383.
 Ammoniumcuproferrocyanid (J. Messner) 381.
 Anhydrit, Nachbildung (R. Brauns) 149 R.
 Anilin, spezifische Wärme (E. H. Griffiths) 399 R.
 Antholit von Elzivin (Ontario) (A. P. Coleman) 146 R.
 Antimon, Trennung v. Kupfer, Silber, Cadmium u. s. w. (P. Jannasch) 407 R.
 Antimondoppelhalogensalze mit Calcium und Magnesium (Francis Gano Benedict) 234 R.
 Antimonzinnober, Zusammensetzung (H. Baubigny) 138 R.
 Apparate: Apparat für Gasanalyse (C. Kippenberger) 408 R.
 — zur Bestimmung der Kohlensäure (A. C. Christomanos) 143 R.
 — zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents (W. E. Ayrton und H. C. Haykraft) 399 R.
 — zur Dialyse mit Sterilisation (A. Wrablewski) 408 R.
 — zur fractionierten Destillation bei sehr niedrigen Drucken (G. W. A. Kahlbaum) 469 R.
 — Barometer, neues (J. N. Collie) 408 R.
 — Barothermoskop, Anwendung (F. Salomon) 408 R.
 — Batterie, neue elektrische (H. N. Warren) 398 R.
 — Elemente: Zellenkombinationen mit geschmolzenen Elektrolyten und

- einen gasförmigen Depolarisator (J. W. Iwan) 226 R.
- Apparate: Elemente: Gaselement nach Borchers (H. H. Barnes und E. Veessenmeyer) 468 R.
- Extractionsapparat (C. E. Parker) 419 R.
- Galvanometer, Konstruktionen und neues Thomson-Galvanometer (F. L. O. Wadsworth) 398 R.
- Gasbaroskop, Anwendung zur Stickstoff- u. Dampfdichtebestimmung (G. Bodländer) 143 R.
- Gasgravimeter (G. Bodländer) 469 R.
- Interferenzrefraktometer (A. N. Borgesius) 399 R.
- Kapillarelektrometer (M. Zórawski) 144 R.
- Kolorimeter zu Kohlenstoffbestimmung (Walter G. M. Millan) 238 R.
- Kondensator für Probierrohre (C. J. Brooks) 237 R.
- Ofen, elektrischer für Vorlesungstisch (H. N. Warren) 237 R.
- für Verbrennung (J. Volhard) 469 R.
- für Schiefsrohre (J. Volhard) 469 R.
- Platinpyrometer zur Bestimmung hoher Temperaturen (C. T. Heycock und F. H. Newille) 399 R.
- Quecksilberluftpumpe (M. J. Pupin) 408 R.
- Quecksilberluftpumpe für Handbetrieb nach Sprengel (G. W. A. Kahlbaum) 408 R.
- Quecksilberthermometer mit Fernbeobachtung durch elektrische Übertragung (M. Eschenhagen) 238 R.
- — hochgradige, Beziehung auf Luftthermometer (Alf. Mahlke) 238 R.
- Schleuder (W. A. Kahlbaum) 469 R.
- Schwefelwasserstoffapparat, neuer (J. F. Liversidge) 143 R.
- Spektralphotometer, neues (Arth. König) 228 R.
- Spektroskop, neues (C. Pulfrich) 133 R.

- Apparate: Spektroskope mit festen Armen (Frank L. O. Wadsworth) 228 R.
- Spektroskopspalt mit Doppelbewegung (F. L. O. Wadsworth) 133 R.
- Trockenschrank aus Aluminium (Loth. Meyer) 143 R.
- Wage, Westphalsche für Wachs und Harz (J. F. Liversidge) 144 R.
- Wasserbad (J. Volhard) 469 R.
- Argon (B. Brauner, Johnst. Stoney) 401 R.
- (Rayleigh u. Ramsay) 465 R.
- (T. L. Phipson) 466 R.
- Arsen, Bestimmung (Barillot) 143 R.
- gelbes (Herbert Mc. Leod) 138 R.
- Trennung von Blei, Kupfer, Silber, Cadmium etc. (P. Jannasch) 407 R.
- Arsenite (A. Stavenhagen) 404 R.
- Arsentrisulfid (S. E. Linder und Harold Picton) 395 R.
- Atomvolumen und Valenz (Hollard Crompton) 400 R.
- Atomvolumina, Neuberechnung (C. T. Blanshard) 229 R.
- Atomwärme im periodischen System (C. T. Blanshard) 400 R.
- Auriorthoarsenit (A. Stavenhagen) 405 R.

B.

- Baryumacetylen, krystallisiertes (H. Moissan) 230 R.
- Baryumcupriferrocyanid (J. Messner) 389.
- Baryumorthoarsenit (A. Stavenhagen) 404 R.
- Baryumsulfat, Verhalten zu Baryumchlorid (Theod. William Richards und Harry George Parker) 414 C.
- Blei, Trennung von Cadmium (P. Jannasch u. A. Röttger) 302.
- Bor, amorphes, Verhalten im elektrischen Bogen (H. Moissan) 231 R.
- Bestimmung (H. Moissan) 143 R.
- Borcarbid, Eigenschaften und Darstellung (H. Moissan) 231 R.
- Brom, Bestimmung neben Chlor (K. Wense) 467 R.

Bromboracite (G. Rousseau und H. Allaire) 148 R.

C.

Cäsium, Doppelbromide, -chloride u. -jodide mit Kobalt u. Nickel (G. F. Campbell) 126.

— Halogenverbindungen, physikalische u. chemische Eigenschaften (N. Beketoff) 224 R.

— metall., Herstellg. (A. Schtscherbatschew und N. Beketow) 136 R.

Cäsiumoxyd, Verhalten zu Wasserstoff (N. Beketoff) 230 R.

Cadmium s. u. Blei und Wismut, Mangan.

Cadmiumbichromat-Quecksilbercyanid (G. Krüss u. O. Unger) 460.

Cadmium-Kaliumbichromat (G. Krüss und O. Unger) 454.

Cadmiumorthoarsenit (A. Stavenhagen) 405 R.

Calciumcarbid, neues (H. Moissan) 231 R.

Calciumcupriferrocyanid (J. Messner) 387.

Calciumoxybromid, Lösungs- und Verbindungswärme (Tassily) 132 R.

Calciumoxyjodid, Lösungs- und Verbindungswärme (Tassily) 132 R.

Calciumselenat (P. Pissarewsky) 136 R.

Calciumsulfat, Hydrate: Bildungswärme (G. Kalikinski, A. Potylitzin) 132 R.

Chemometer (W. Ostwald) 226 R.

Chlor aus Salzsäure mittels Salpetersäure (G. Lunge und L. Pelet) 470 R.

— s. a. u. Brom.

Chlorokupfersäuren (G. Neumann) 235 R.

Chlorwasser, photochemische Zersetzung (E. Klimenko) 402 R., (E. Klimenko und W. Rudnitzky) 403 R.

Chrom (H. Moissan) 234 R.

— Trennung von Eisen und Aluminium (R. B. Riggs) 236 R.

Chromchlorid, grünes; Lösungen desselben (A. Piccini) 115, 406 R.

Chromate, Auftreten in Papier (Clayton Beadle) 144 R.

Crossit (Natronamphibol) (Ch. Palache) 146 R.

D.

Dämpfe, thermische Eigenschaften (A. Batelli) 132 R.

Dampfdruck von Flüssigkeiten, beeinflusst durch relative Volume von Flüssigkeit und Dampf bei konstanter Temperatur (Sydney Young) 394 R.

Darapskit (A. Osann) 146 R.

Davyn (H. Traube) 149 R.

Deaconprozeß, in demselben erzeugte krystallisierte Verbindungen (A. Arzruni und E. Schütz) 146 R.

Diamant, Verhalten im elektrischen Bogen (H. Moissan) 231 R.

Diharnstoff (Th. Curtius und Karl Heidenreich) 137 R.

Dihydrooxyweinsäure, Darstellung und Reagenz auf Natrium (H. J. H. Fenton) 407 R.

Dietzoit (A. Ossan) 146 R.

Dissoziation, elektrolytische und optisches Drehungsvermögen (G. Carrara und G. Gennari) 398 R.

Dissoziationserscheinung, Reaktion zur Veranschaulichung derselben (Alexander Gunn) 226 R.

Dissoziationsspannung fester Systeme (W. Kurilow) 130 R.

Dolomit, Entstehung (F. W. Pfaff) 150 R., (C. Klement) 473 R.

Doppelverbindungen, Löslichkeit (Rob. Behrend) 130 R.

Druck, osmotischer: Ursache (J. Traube) 323.

— vom Gesichtspunkt der chemischen Theorie der Lösungen (A. Jakowskin) 394 R.

E.

Eis, künstliches (A. C. Christomanos) 408 R.

- Eisen, Bestimmung in Phosphaten (V. Edwards) 407 R.
 — Messung der magnetischen Eigenschaften (Th. Gray, J. Hopkinson und E. Wilson) 227 R.
 — Trennung vom Titan (Ch. Baskerville) 143 R.
 — Veränderung beim Erhitzen (G. Charpy) 144 R.
 — von Orifas (Ch. Moissan) 148 R.
 — s. u. Chrom, Ferro-.
- Eisen-Nickellegierungen, Einfluss mechanischer Kraft und von Magnetisierung auf ihre physikalischen Eigenschaften (Herbert Tomlinson) 227 R.
- Eisenerze, Analyse (J. J. Morgan) 471 R.
- Eisenoxyd, Bestimmung in Mineralphosphaten (W. Hess) 407 R.
- Elektron oder das Atom der Elektrizität (G. Johnstone) 226 R.
- Elektrochemie, wissenschaftliche, der Gegenwart und technische der Zukunft (W. Ostwald) 226 R.
- Elektrolyse, neue Theorie: Veranschaulichung (R. Lüpke) 397 R.
- Elemente: Analogie solcher, die nicht gleichen Gruppen des periodischen Systems angehören (C. T. Blanshard) 400 R.
 — neues System derselben (J. Traube) 77, 229 R.
- Erden, seltene; Trennung (W. Crookes, Henry A. Rowland) 136 R.
- Eruptivgesteine von Gran (W. C. Brögger) 474 R.
- Essigsäure, Molekulare Leitfähigkeit (A. J. Wakeman) 130 R.
- Explosivstoffe, moderne (A. Noble, W. Macnab und E. Ristori) 239 R.

F.

- Farben, bleichende 239 R.
- Feldspäte in vulkanischen Gesteinen (F. Fouqué) 472 R.
- Ferrocyanakupferammoniak (C. Messner) 390.

- Fiorit (A. Damour) 148 R.
- Flammen, Auslöschung (Frank Clowes) 229 R.
- Flüssigkeitsmoleküle, Komplexität und Dissoziation (W. Ramsay) 226 R.
- Fluorwasserstoffsäure, Verbindungen des Anhydrides mit Wasser (R. Metzner) 138 R.

G.

- Gase, Kondensation durch poröse Körper, besonders Platinmetalle bei der Elektrolyse (M. Cailletet und E. Collardeau) 467 R., (Berthelot) 467 R.
 — Doppelte Umsetzung zwischen solchen (Henryk Arctowski) 213.
 — Leuchten derselben (A. Smithells) 398 R.
 — Löslichkeit (D. Konowalow) 129 R.
 — Verflüssigung (C. Olzewski) 394 R.
 — leuchtende: Wärmeleitung und Temperatur in Geisslerschen Röhren (E. Warburg) 399 R.
 — zusammengesetzte: Spezifische Wärme (J. W. Capstick) 465 R.
- Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen, Bestimmung (P. B. Lewes) 225 R., 396 R.
- Gefrierpunkte von Flüssigkeitsgemengen (R. Pictet und M. Altschul) 465 R.
- Gold, Extraktion mit Brom (C. Lossen) 144 R.
 — thermische Leitfähigkeit (James H. Gray) 224 R.
 — Verhalten zu Cyankalium (J. S. Maclaurin) 403 R.
- Graphit aus Eisen (H. Moissan) 471 R.
 — sich aufblähender (H. Moissan) 148 R., 472 R.
- Granit, Kieselsäure- und Quarzgehalt (Stanislaus Zaleski) 156 R.
 — des Bachergebirges (A. Pontoni) 150 R.
- Gyps, Abbinden und Erhärten (Kosmann) 471 R.

H.

- Hämatite von Clinton (C. H. Smyth jun.) 150 R.

- Halogene, Bestimmung in organischen Verbindungen (J. Walker u. J. Henderson) 468 R.
 Holzkohle, Verhalten beim Erhitzen (Dasmont) 137 R.
 Hydratation, Einfluß auf Löslichkeit (N. Kurnakow) 103.
 Hydrazin, Bildung aus Stickoxyd-kaliumsulfid (P. Duden) 401 R.
 Hydroschweflige Säure (Ed. Schär) 138 R.
 Hydroxylamin, freies (Lobry de Bruyn) 137 R.

I.

- Isomerie (C. T. Blanshard) 399 R.
 Ionen, Geschwindigkeit und relative Ionisationskraft von Lösungsmitteln (W. C. Dampier Whetham) 226 R.
 — optische Drehung (P. Walden) 133 R., 228 R.
 Ionisation, Ursache (J. Traube) 323.

K.

- Kali, Bestimmung in Düngern (Vinc. Edwards) 144 R.
 Kaliumcuproferrocyanid (J. Messner) 377.
 Kaliummerkurijodid (E. G. Clayton) 141 R.
 Kaliumnatriumchlorat (J. W. Retgers) 400 R.
 Kaliumnitromethan (N. Zelinsky) 401 R.
 Kaliumorthoarsenit (A. Stavenhagen) 404 R.
 Kalkeisengranat, anormal, aus Algier (L. Gentil) 472 R.
 Kalomel, Molekulargewicht (Victor Meyer) 141 R.
 Karbonate, Bestimmung neben Alkalien (P. L. Aslanoglou, C. H. Seyler) 236 R.
 Kathodenstrahlen, Einwirkung auf Salze (E. Goldstein) 399 R.
 Kobalt, Atomgewicht (Cl. Winkler), 291.
 — s. u. Cäsium.

- Kobaltammoniaksalze, Konfiguration der geometrisch Isomeren (A. Werner) 182.
 — Bromopraseokobaltbromid, molekulare Leitfähigkeit (A. Werner) 164.
 — Diaquoehloropraseokobaltchlorid (A. Werner) 172.
 — Dichrokobaltchlorid, Konstitution (A. Werner) 161.
 — Karbonatotetramminkobaltbromid, molekulare Leitfähigkeit (A. Werner) 165.
 Kobaltammoniumbichromat (G. Krüss und Oskar Unger) 453.
 Kobaltbichromat - Quecksilbercyanid (G. Krüss u. O. Unger) 458.
 Kobaltchloridchinolin u. -pyridin (F. Reitzenstein) 233 R.
 Körper, dielektrische (Rollo Appleyard) 227 R.
 Kohle, Nutzbarmachung ihrer chemischen Energie als Elektrizität (F. Wüst) 238 R.
 Kohlen, ungarische: Zusammensetzung (B. v. Bittó) 471 R.
 Kohlenbildung (J. W. Thomas) 137 R.
 Kohlensäure, Absorption in Wasser beim Gefrierpunkt (Prytz u. Holst) 397 R.
 — Bestimmung in der Luft (J. B. Cohen und G. Appleyard) 143 R.
 — Bestimmung in Mineral- und Trinkwässern (C. Kippenberger) 469 R.
 — wässrige Lösung: Leitvermögen (W. F. Knox) 397 R.
 Kohlenstoff, -Atomgewicht (J. A. Wanklyn) 230 R., (J. A. Wanklyn u. W. J. Cooper) 137 R., 231 R.
 — Bestimmung im Eisen (F. Förster) 274.
 — Verflüchtigung (H. Moissan) 231 R.
 — zweiwertiger (J. A. Nef) 466 R.
 Konstitution anorganischer Verbindungen (A. Werner) II: Metallammoniake 153, III: Beziehungen zwischen Koordinations- und Valenzverbindungen 189.

- Krystallisation, beeinflusst durch
niedere Temperaturen (Raoul Pictet)
399 R.
— mit Lichterscheinungen (Ernst Bandrowski) 228 R.
Kupfer, elektrische Gewinnung in
Amerika (C. A. Hering) 239 R.
— Krystalle in Avanturینگlas (H. S. Washington) 146 R.
— thermische Leitfähigkeit (James H. Gray) 224 R.
— elektrolytisches: absoluter spezifischer Widerstand (J. W. Swan und J. Rhodin) 227 R.
Kupferammoniumbichromat (G. Krüss u. O. Unger) 455.
Kupferbichromat - Quecksilbercyanid (G. Krüss u. O. Unger) 461.
Kupferferrocyanide (J. Messner) 368.
Kupfersalze, Verhalten gegen Bromwasserstoff (G. Denigès) 233 R.
Kupfersulfat, Elektrolyse (M. A. Chassy) 142 R.
Kupfer s. a. u. Chlorokupfersäuren und Mangan.

L.

- Lackmus als Indikator (G. Lunge) 408 R.
Lantarit (A. Ossan) 146 R.
Legierungen, elektromotorische Kraft in einer Voltazelle (A. P. Laurie) 398 R.
— Zusammensetzung und Konstitution (C. R. Alder Wright) 467 R.
— aus Zink und Zinn (R. Oehmichen) 471 R.
Leitfähigkeit, molekulare, Anwachsen mit Verdünnung (N. Beketow) 131 R.
Leuchtgas, Hamburger (M. Dennstedt u. C. Ahrens) 237 R.
Lichtemission, Ablauf (G. Jaumann) 227 R.
Lichtquellen, spektrale Zusammensetzung (E. Köttingen) 227 R.
Lindesit (L. J. Igelström) 146 R.
Lösungen, gesättigte (Etard) 131 R.
— konzentrierte, Gefrierpunkte (Rich. Abegg) 131 R.
— verdünnte: Absorptionsspektren (Thos. Ewan) 227 R.
Lösungsmittel: Verteilung der Substanzen in denselben (A. Jakowskin) 396 R.
Lösungstension, Hilfsmittel für Bestimmung von Umwandlungstemperaturen (J. Verschaffelt) 225 R.
Lösungsvolumina, atomares und molekulares (J. Traube) 12, 229 R.
Lorandit (Thalliumarsensulfid) 473 R.
Lossenit von Laurion (L. Milch) 473 R.
Luft, Elektrisierung (Lord Kelvin u. Magnus Maclean) 226 R.
Luftmörtel (E. Donath) 471 R.

M.

- Magnesia, geschmolzene, Dichte (H. Moissan) 230 R.
Magnesit, Entstehung (F. W. Pfaff) 150 R.
Magnesium, Stellung im System der Elemente (C. T. Blanshard) 229 R.
Magnesium - Voltazellen (H. N. Warren) 226 R.
Magnesiumcupriferrocyanid (J. Messner) 386.
Magnesiumcuproferrocyanid (J. Messner) 384.
Magnesiumsulfat, Verhalten zu Ammoniumchlorid (Masumi Chikashigé) 407 R.
Mangan, Trennung von Cadmium (P. Jannasch u. A. Röttgen) 302.
— Trennung von Kupfer (P. Jannasch u. A. Röttgen) 312.
Manganstahl, Einfluss mechanischer Kraft und von Magnetisierung auf die physikalischen Eigenschaften desselben (H. Tomlinson) 227 R.
Mangantrichlorid (G. Neumann) 235 R.
Martit, künstl. Darstellung (M. Friedel) 148 R.
Mercurinitrat (R. Varet) 233 R.

Mercuriorthoarsenit (A. Stavenhagen) 405 R.
 Mercuripikrat (R. Varet) 233 R.
 Mercurisulfate (R. Varet) 142 R.
 Mercurochlorid, Molekulargewicht (Fileti) 466 R., (V. Meyer) 467 R.
 Metacinnabarit, künstliche Darstellung (H. Aretowsky) 217.
 Metalle, geschmolzene: Tropfengewicht (Konst. Thaddéeff) 394 R.
 Metalleyanide, Verhalten zu Reduktionsmitteln (Fr. Reitzenstein) 233 R.
 Metalle, Flüssigkeits- u. Gaszustand (W. Spring) 130 R.
 Metalllegierungen, Chemische Natur (F. Förster) 138 R.
 Metallspektren: Aufzeichnungsmethode (Henry Crew u. Rob. Tatnall) 228 R.
 Meteoreisen von Canon Diablo (Orville A. Derby) 473 R.
 Meteorit von Makariwa (L. Fletcher) 141 R.
 Methylorange als Indikator (G. Lunge) 408 R.
 Mineralien von Igaliko (Flink, Lindström, Nordenskiöld) 147 R.
 — dimorphe; Chemisches Verhalten (C. Dölter) 149 R.
 Mineralkermes (H. Baubigny) 138 R.
 Mischkrystalle isomorpher Salzpaare, Löslichkeit (W. Muthmann u. O. Kuntze) 134 R.
 Mischungen, Gefrierpunktserniedrigung (E. Paternó u. Cl. Montemartini) 131 R.
 Molekül, Ampèresches, Energie desselben (A. P. Chattock und F. B. Fawcett) 226 R.
 Molekulargewicht u. Dichte, fester und flüssiger Körper, Beziehungen (Ugo Alvisi) 465 R.
 Molekulargewichte von Flüssigkeiten (Ph. A. Guye) 464 R.
 Molekulargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe (J. Traube) 338.

Molekularkraft, Studie üb. dieselbe (W. Sutherland) 394 R.
 Molekularvolumen bei absolutem Nullpunkt (C. M. Guldberg) 465 R.
 Molybdän, chemisches Verhalten (Ch. H. Ehrenfeld) 235 R.
 Molybdate der seltenen Erden (F. R. M. Hitchcock) 235 R.

N.

Nantokit von New South Wales (A. Liversidge) 473 R.
 Natriumeuprocyanid (J. Messner) 374.
 Natriumcuproferrocyanid (J. Messner) 371.
 Natriumlicht, Absorption durch Natriumdampf (F. C. G. Müller) 399 R.
 Natriumnitroäthan (Victor Meyer) 401 R.
 Natriumnitromethan (N. Zelinsky) 401 R.
 Natriumorthoarsenit (A. Stavenhagen) 404 R.
 Natriumsuperoxyd, Verhalten gegen Alkohol (Jul. Tafel) 135 R.
 Nephelin (H. Traube) 149 R.
 Nickel, Atomgewicht (Cl. Winkler) 1, 291.

— s. u. Cäsium.

Nickelbichromat-Quecksilbercyanid (G. Krüss u. O. Unger) 459.
 Nickelchloridpyridin (F. Reitzenstein) 233 R.
 Nitrite im Trinkwasser (P. L. Aslanoglou) 239 R.
 Nitrocellulose, Bestimmung des Stickstoffs (D. Stanojewitsch) 408 R.
 Nitroparaffine, Konstitution ihrer Salze (J. U. Nef) 466 R.
 Nitrosoverbindungen des Eisens, neue (K. A. Hofmann u. O. F. Wiede) 318.
 — der Fettreihe: Einwirkung des Stromes auf ihre Alkalisalze (N. Zelinsky) 397 R.

O.

Oxalsäure, Verhalten zu Thionylchlorid (Ch. Moureu) 232 R.

- Ozon, Bildung unter dem Einfluß elektrischer Schwingungen (E. Wiedemann und G. C. Schmidt) 226 R.
 — Verhalten zu Ammoniak (L. Ilosvay von Nagy-Ilosva) 400 R.

P.

- Palladiumwasserstoff, Dissoziationsspannung (A. Krakau) 395 R.
 Phosphor, Bestimmung in Eisenhüttenprodukten (P. Benazet) 240 R.
 — Brechungsexponent der Lösung in Schwefelkohlenstoff (V. Berghoff) 228 R.
 — Oxydation (Thomas Ewan) 133 R., 398 R.
 Phosphoreszenz bei tiefen Temperaturen (Raoul Pictet und Mich. Alt-schul) 133 R., 227 R.
 Phosphorsäure, Bestimmung (V. Edwards, H. Neubauer) 407 R., (Born-träger, Glaser, Wagner) 145 R., (J. W. Johnson) 144 R.
 Pigmente, über das Bleichen der auf Baumwollgeweben fixierten — (W. Ogloblin) 145 R.
 Platin, thermische Leitfähigkeit (James H. Gray) 224 R.
 Platinochloride, Neue Darstellungsweise (M. Carey Lea) 121.
 Platinorthoarsenit (A. Stavenhagen) 405 R.
 Platinsubchlorid (M. Carey Lea) 121.
 Platomonodiamminnitrat (A. Werner) 158.
 Platosamminchlorid (A. Werner) 159.
 Plumboferrit von der Sjögrube (L. J. Igelström) 473 R.
 Polarisation, kathodische (Jan Ros-zowski) 227 R.
 Porphyrine des Bachergebirges (A. Pontoni) 150 R.
 Powellit, Synthese (L. Michel) 472 R.
 Pyrite: Schwefelbestimmung (Frank Johnson) 240 R.

Q.

- Quecksilbercyanid, Doppelsalze mit Bichromaten (G. Krüss und O. Unger) 455.
 Quecksilberjodid, gelbes u. rotes; Sublimation (Berthelot) 141 R.
 Quecksilbersulfid (W. Spring) 404 R.
 — s. a. u. Kalomel-, Mercuri- u. Mercurio-

R.

- Reduktionsmittel, metallische (H. F. Keller) 232 R.
 Rhodaneisen, Farbe der Lösungen (Launc. Andrews) 142 R.
 Rhodanwasserstoffsäure, Bestimmung (M. J. Gondoin) 236 R.
 Rotationsdispersion, Bestimmung mit Hilfe von Strahlenfiltern (H. Landolt) 133 R.
 Rotspießglanzerz (H. Baubigny) 148 R.

S.

- Salpetersäure, atmosphärische, Entstehung (T. L. Phipson) 401 R.
 Sauerstoff, Brennen desselben im Ammoniak (J. Ossipow) 135 R.
 — Verhältnis des Atomgewichtes zu dem des Wasserstoffs (Loth. Meyer und Karl Seubert) 135 R.
 — in der Atmosphäre (T. L. Phipson) 229 R.
 Salze, Lösung in organischem Lösungsmittel und Gesetz von Schroeder-Le Chatelier (Limburger) 396 R.
 — anorganische, Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten (St. Laszczyński) 130 R.
 Schmelzpunkte, Bestimmung bei Glühhitze (V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb) 131 R.
 Schnee als Luftreiniger (John P. Coppock) 469 R.
 Schwefel, Bestimmung im Eisen (M. A. Reiss) 240 R., in Pyriten (Frank Johnson) 240 R., im Schwefelkies (G. Lunge) 471 R.
 — Brechungsexponent der Lösung in Schwefelkohlenstoff (V. Berghoff) 228 R.

Schwefel, elektrische Eigenschaften (R. Threlfall, J. H. D. Brearley u. J. B. Allen) 227 R.
 — Gewinnung aus Schwefelkies (B. Schmidt) 471 R.
 — Oxydation (Thomas Ewan) 133 R., 398 R.
 Schwefeldioxyd, flüssiges: Spezifische Wärme (E. Mathias) 132 R.
 Schwefelkohlenstoff, Verhalten beim Chlorieren (V. Meyer) 137 R.
 — Verhalten in der Hitze (Henryk Arcowski) 314.
 Schwefelsäure, verschiedener Konzentration: Erstarrung (Raoul Pictet) 397 R.
 Schwefelwasserstoff, Löslichkeit in Wasser beim Gefrierpunkt (K. Prytz u. H. Holst) 397 R.
 Sekundärelemente, thermochemische Vorgänge in ihnen (Franz Streintz) 224 R.
 Selen, Atomrefraktion (J. Zoppellari) 402 R.
 Serpentin, Verhalten zu trockenem Chlorwasserstoff (R. Brauns) 348, (E. A. Schneider) 98.
 Siedetemperaturen, korrespondierende (George W. A. Kahlbaum u. C. G. von Wirkner) 397 R., (U. Düring) 131 R., 465 R.
 Silber, therm. Leitfähigkeit (James H. Gray) 224 R.
 — Verhalten zu Cyankalium (J. S. MacLaurin) 403 R.
 — kolloidales (C. Barus) 403 R.
 Silberbichromat-Quecksilbercyanid (G. Krüss u. O. Unger) 456.
 Silicium, krystallisiertes, Verhalten im elektrischen Bogen (H. Moissan) 231 R.
 Siliciumcarbid, krystallisiertes, Eigenschaften und Darstellung (H. Moissan) 231 R.
 Silikate, Aufschließen mit Bleikarbonat (O. Jannasch) 364.
 — krystallochemische Theorie (F. J. Wiik) 146.

Stahl, Veränderung beim Erhitzen (G. Charpy) 144 R.
 Status nascens (L. Andrews) 135 R., 400 R., (Joshua C. Gregory) 229 R.
 Staurolith (C. Rammelsberg) 149 R.
 Stickoxyd, Darstellung nach Johnstone (Masumi Chikashigé) 401 R.
 Stickoxydschweflige Säure, Salze derselben (A. Hantsch) 232 R.
 Stickstoff, gemengt mit Wasserstoff, elektrische Kraft (P. G. Fawcett) 226 R.
 Stickstoffoxydul, quantitative Bestimmung (Geo. T. Kemp) 468 R.
 Stickstoffkohlenoxyd (Th. Curtius und Karl Heidenreich) 137 R.
 Stickstofftrioxyd, gasförmiges, Nichtexistenz (W. Ramsay) 231 R.
 Strahlstein von Ouro Preto (J. C. da Costa Sena) 472 R.
 Strontium, Bestimmung des Atomgewichtes aus Strontiumbromid (Theodor W. Richards) 253.
 Strontiumacetylen, krystallisiertes (H. Moissan) 230 R.
 Strontiumbromid, Verhalten zu Alkohol (M. Fonzen-Diacon) 404 R.
 Strontiumcupriferrocyanid (J. Messner) 389.
 Sulfitlaugen (F. B. Ahrens) 471 R.

T.

Tartraarsenite (G. G. Henderson u. A. R. Ewing) 405 R.
 Tautomerie, Studien über dieselbe (J. W. Brühl) 137 R.
 Temperatur, absolute: Bestimmung (Ludw. Boltzmann) 224 R.
 Thalliumkarbonat, saures (G. Giorgis) 404 R.
 Thioessigsäure als Ersatz d. Schwefelwasserstoffs (Rob. Schiff und N. Tarugi) 406 R.
 Thiohypophosphate (C. Friedel) 232 R.
 Thionylchlorid, Verh. zu Ameisensäure und Oxalsäure (Ch. Moureu) 232 R.

- Thionylechlorid, Verhalten zu Verbindungen, die Hydroxylgruppen enthalten (M. Ch. Moureu) 138 R.
 Thomasschlacke, (Wagner) 145 R.
 Thonerde, Reduktion durch Wasserstoff (H. N. Warren) 136 R.
 Titan, amorphes (E. A. Schneider) 84.
 — elementares (Lévy, Moissan, Nilson und Pettersen, Schneider, E. A.) 81.
 — Nitride desselben (Friedel u. Guénis, E. A. Schneider) 88.
 — Trennung vom Eisen (Ch. Baskerville) 143.
 Titanchloridbromcyan (E. A. Schneider) 92.
 Titanchloridchlorcyan (Wöhler) 92 C.
 Titanchloroform (E. A. Schneider) 94.
 Titanfluorkalium, Verhalten zu Natrium (E. A. Schneider) 82.
 Titansäure, Hydrosol (E. A. Schneider) 96.
 — Verhalten zu Magnesium (Cl. Winkler) 82 C.

V.

- Vakuumröhren, Erscheinungen in denselben (Dav. Salomons) 227 R.
 Vanadin im Ätznatron (H. L. Robinson) 239 R.
 Verbindungen und Gemenge, Unterscheidung (P. J. Hortog) 130 R.
 Verbrennung, unvollständ.: Wärmeverlust dabei (W. A. Dixon) 238 R.
 Vesuvian, Zusammensetzung u. Konstitution (P. Jannasch u. P. Weingarten) 356.

W.

- Wasser, Analyse (C. A. Seyler) 144 R.
 — Bestimmung in Silikaten (P. Jannasch u. P. Weingarten) 352.
 — Farbe (D. Fitzgerald und E. Fass) 398 R.
 — Gefrierpunkt (Mejer Wildermann) 225 R.
 — Leitfähigkeit (Reg. A. Fessenden) 397 R.

- Wasser, Reinigung (R. Hering) 469 R.
 — Temperatur des Dichtigkeitsmaximums (L. C. Coppet) 135 R.
 — Zähigkeit nach J. B. Hannay (R. E. Barnett) 225 R.
 — artesische von St. Petersburg (Th. Grosset) 238 R.
 — des Mittelmeers (Konr. Natterer) 239 R.
 Wasserstoff, Verhältnis des Atomgewichtes zu dem des Sauerstoffs (Loth. Meyer u. Karl Seubert) 135 R.
 — s. u. Stickstoff.
 Wasserstoffsuperoxyd, Darstellung 427, Explosivität 428, Spezifisches Gewicht 428, Oberflächenspannung 429, Farbe 430 (W. Spring).
 — Destillation u. Konzentration (R. Wolfenstein) 229 R.
 Widerstandsmessung (A. Schuster) 398 R.

- Wismut, elektrische Leitfähigkeit beeinflusst durch magnetische Felder (James B. Henderson) 227 R.
 — Trennung von Cadmium (P. Jannasch u. A. Röttger) 302.

- Wismuthalogenverbindungen, Verhalten zu Schwefelwasserstoff (M. M. Pattison Muir und E. M. Eagles) 406 R.

- Wismutsalze (B. Fischer und B. Grützner) 138 R.

- Wolfram, Atomgewicht (Mary E. Pennington u. Edgar F. Smith) 198, (Waddell) 199 C., (Edgar F. Smith u. Ew. D. Desi) 205.

- chem. Verhalten (Ch. H. Ehrenfeld) 235 R.

- Spezifische Wärme (A. W. Grodspan u. Edgar F. Smith) 207.

- Wolframate d. seltenen Erden (Fanny R. M. Hitchcock) 235 R.

Z.

- Zinkbichromat—Quecksilbercyanid (G. Krüss und O. Unger) 460.
 Zinkenite von Oruro (A. W. Stelzner) 473 R.

Zink
W
Zinn
Gr

Ab
pu

De
Ah
—

lo

All

All

Alt

Alv

d

k

u

An

ti

g

—

”

4

An

Ap

Ap

s

Ar

s

l

—

s

- | | |
|--|---|
| <p>Zinkkupferlegierungen (H. N. Warren) 468 R.</p> <p>Zinnerz, Lagerstätten von Altenburg-Graupen (Karl Dalmer) 150 R.</p> | <p>Zinnsulfid, weißes, in Ammonsulfid lösliches (F. W. Schmidt) 142 R.</p> <p>Zustand, kritischer (K. Wesendonk) 130 R.</p> |
|--|---|

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat, B=Bücherbesprechung.

A.

- Abegg, Rich., Studien über Gefrierpunkte konz. Lösungen 131 R.
- De W. Abney, W., s. Thorpe, T. E.
- Ahrens, C., s. Dennstedt, M.
- F. B., Die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken 471 R.
- Allaire, H., s. Rousseau, G.
- Allen, J. B., s. Threlfall, Richard.
- Altschul, Michael, s. Pietet, Raoul.
- Alvisi, Ugo, Beobachtungen über die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und der Dichte fester und flüssiger Körper 464 R.
- Andrews, Launcelot, Einige Eigentümlichkeiten von Rhodaneisenlösungen 142 R.
- Über die Annahme eines besonderen „naszierenden Zustandes“ 135 R. u. 400 R.
- Antusch, A. C., s. Hollemann, A. F.
- Applegard, G., s. Cohen, J. B.
- Appleyard, Rollo, Über dielektrische Körper 227 R.
- Arctowski, Henryk, Doppelte Umsetzung zwischen gasförmigen Körpern 213.
- Über die Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff 314.

- Arzruni, A., und Schütz, E., Kristallisierte Verbindungen, gebildet beim Deaconprozeß 146 R.
- Aslanoglou, P. L., Bestimmung von Karbonaten und kaustischen Alkalien in Gemengen 236 R.
- Die Bedeutung von Nitriten in Trinkwässern 239 R.
- Aston, Emily, s. Ramsay, William.
- Auerbach, F., Über die Härte- und Elastizitätsverhältnisse des Glases 239 R.
- Ayrton, W. E., u. Haykraft, H. C., Einfacher Apparat zur Bestimmung d. mechan. Wärmeäquivalentes 399 R.

B.

- Bandrowski, Ernst, Über Lichterscheinungen während der Krystallisation 228 R.
- Barillot, Toxikolog. Untersuchung und Bestimmung des Arsens 143 R.
- Barnes, H. H., und Veesenmeyer, E., Zum Borchers'schen Gaselement 468 R.
- Barnett, Robert E., Über die Zähigkeit des Wassers nach den Bestimmungen von J. B. Hannay mit seinem Mikrorheometer 225 R.

- Barus, C., Über Messung der elektromotorischen Kraft mittels des Telephons 398 R.
- Über kolloïdales Silber 403 R.
- Bartoli, A., und Stracciati, E., Korrekturen bei thermochemischen Messungen 398 R.
- Baskerville, Ch., Trennung des Titans vom Eisen 143 R.
- Battelli, A., Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe 132 R.
- Baubigny, H., Der Antimonzinnober ist kein Oxysulfid 138 R.
- Über das Mineralkermes 138 R.
- Über das Rotspießglanzerz 148 R.
- Baumhauer, H., Die Resultate der Ätzmethode in der krystallographischen Forschung 152 R.
- Beadle, Clayton, Das Auftreten von Chromaten in Papier und Papiermassen 144 R.
- Behrend, Robert, Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen. III. 130 R.
- Beketow, N., Über eine wahrscheinliche Ursache für das Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung 131 R.
- Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Halogenverbindungen des Cäsiums 224 R.
- Über die Einwirkung von Wasserstoff auf wasserfreies Cäsiumoxyd 230 R.
- s. Schtscherbatschow, A.
- Benazet, P., Untersuchungen über die Bestimmung des Phosphors in den Eisenhüttenprodukten 240 R.
- Benedict, Francis Gano, Doppelhalogensalze von Antimon, Calcium und Magnesium mit Hinweis auf die bemerkenswerte Dissoziation dieser Verbindungen 234 R.
- Berghoff, V., Bestimmung des Brechungsexponenten von Schwefel- und Phosphorlösungen im Schwefelkohlenstoff nach der Prismenmethode mit Fernrohr und Skala 228 R.
- Berthelot, Über die Sublimation von rotem und gelbem Quecksilberjodid 141 R.
- Bemerkungen 467 R.
- Biedermann, Rudolf, Chemiker-Kalender 1895 241 B.
- Bischoff, C. A., und Walden, Paul, Handbch der Stereochemie 410 B.
- Bittó, B. v., Über die chemische Zusammensetzung einiger ungarischer Kohlen 471 R.
- Blanshard, C. T., Allotropie und Isomerie 399 R.
- Atomvolumina 229 R.
- Die Bedeutung der Atomwärme im periodischen System der Elemente 400 R.
- Die Stellung des Magnesiums im genetischen System der Elemente 229 R.
- Über Analogien zwischen Elementen, die nicht in den gleichen natürlichen Gruppen des periodischen Systems stehen 400 R.
- Bodländer, G., Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer 143 R.
- Das Gasgravimeter, ein bequemer Apparat für chemische Analyse auf gasometrischem Wege 469 R.
- De Boisbaudran, Lecoq, Krystalle, die sich an der Oberfläche einer leichteren Flüssigkeit sammeln 134 R.
- Boltzmann, Ludwig, Über die Bestimmung der absoluten Temperatur 224 R.
- Borgesius, A. H., Beschreibung eines Interferenzrefraktometers. Molekularrefraktion und Dispersion einiger Salze in Lösungen 399 R.
- Bornträger, H., Über eine einfache Aufarbeitung d. Molybdänrückstände, sowie über einige Erfahrungen bei d. Phosphorsäurebestimmung mittels der Molybdänmethode 145 R.
- Brauner, B., Einige Bemerkungen zum „Argon“ 401 R.

Brau
Ch
— Ü
Brea
s.
Brög
ges
Broc
Pr
Brül
13
De
mi

Cail
Di
po
de
46
Can
-b
N
Cap
W
G
Car
W
D
so
Ch
b
u
Ch
d
Ch
Ü
M
Ch
s
J
—
d
l
Ch
n
r

- Brauns, R., Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Serpentin 348.
 — Über Nachbildung v. Anhydrit 149 R.
 Brearley, Joseph Henry Drapier, s. Threlfall, Richard.
 Brögger, W. C., Die basischen Eruptivgesteine von Gran 474 R.
 Brooks, C. J., Ein Kondensator für Probierrohre 237 R.
 Brühl, J. W., Studien über Tautomerie 137 R.
 De Bruyn, Lobry, Einige Versuche mit freiem Hydroxylamin 137 R.

C.

- Cailletet, M., und Collardeau, E., Die Verdichtung von Gasen durch poröse Körper, besonders die Metalle der Platingruppe bei der Elektrolyse 467 R.
 Campbell, G. F., Doppelchloride, -bromide und -jodide mit Kobalt und Nickel 126.
 Capstick, J. W., Über die spezifische Wärme einiger zusammengesetzter Gase 465 R.
 Carrara, G., und Gennari, G., Weiteres über die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen 398 R.
 Charpy, G., Über die Temperaturen, bei denen Veränderungen von Stahl und Eisen vor sich gehen 144 R.
 Chassy, M. A., Über die Elektrolyse des Kupfersulfates 142 R.
 Chattock, A. P., und Fawcett, F. B., Über die Energie des Ampèreschen Moleküls 226 R.
 Chikashigé, Masumi, Über die Darstellung des Stickoxydes nach Eward Johnstone 401 R.
 — Über die Zersetzung der Sulfate durch Ammoniumchlorid in der Analyse nach Fresenius 407 R.
 Christomanos, A. C., Über einen neuen Kohlensäurebestimmungsapparat 143 R.
 — Über künstliches Eis 408 R.

- Classen, Alex., s. Roscoe, Henry E.
 Clayton, E. G., Über die Darstellung von Kaliummerkurijodid 141 R.
 Clennell, J. E., Über die Bestimmung von Ätzalkalien u. Alkalikarbonaten bei Gegenwart von Alkalicyaniden 468 R.
 Clowes, Frank, Die Zusammensetzung von Atmosphären, welche Flammen auslöschen 229 R.
 Cohen, J. B., und Applegard, G., Eine einfache Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in Luft 143 R.
 Coleman, A. P., Antholit von Elzivin (Ontario) 146 R.
 Collardeau, E., s. Cailletet, M.
 Colquhoun, Walter, Bestimmung durch feuchtes Gas 237 R.
 Cooper, W. J., s. Wanklyn, J. Alfred.
 Coppet, L. C., Untersuchungen über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums von Wasser 135 R.
 Coppock, John B., Der Schnee als Luftreiniger 469 R.
 Da Costa Sena, J. C., Über ein Vorkommen von Strahlstein in der Umgebung von Ouro Preto, Minas Geraës (Brasilien) 472 R.
 Crew, Henry, und Tatnall, Rob., Über eine neue Methode zur Aufzeichnung von Metallspektren 228 R.
 Crompton, Holland, Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum 400 R.
 Crookes, William, Die Trennung der seltenen Erden 136 R.
 Curtius, Th., und Heidenreich, Karl, Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff 137 R.

D.

- Dalmer, Karl, Der Altenburg-Graupener Zinnerzlagertättdistrikt 150 R.
 Damour, A., Neue Untersuchung des Fiorit 148 R.
 Dasmond, Über die gasförmigen Produkte, die sich beim Erhitzen von Holzkohle unter Ausschluss der Luft entwickeln 137 R.

- Debus, Heinr., Über einige Fundamentalsätze der Chemie, insbesondere das Dalton-Avogadro-Gesetz 151 B.
- Denigès, G., Über die Reaktion von Kupfersalzen gegen Bromwasserstoffsäure 233 R.
- Dennstedt, M., und Ahrens, C., Über das Hamburger Leuchtgas 237 R.
- Derby, Orville A., Bestandteile des Canon Diablo Meteoreisens 472 R.
- Desi, En. D., s. Smith, Edg. F.
- Dixon, W. A., Notiz über den Wärmeverlust durch unvollständige Verbrennung 238 R.
- Djakonow, D., und Lermantoff, W., Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische 411 B.
- Dölter, C., Über das chemische Verhalten einiger dimorpher Mineralien 149 R.
- Donath, E., Beiträge zur Kenntnis des Luftmörtels 471 R.
- Duden, P., Über eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege 401 R.
- Dühring, Ulrich, Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen gegenüber den Herren Kahlbaum und v. Wirkner 131 R., 465 R.

E.

- Eagles, E. M., s. Muir, M. M. Pattison.
- Edwards, Vincent, Die Bestimmung von Kali in Düngern 144 R.
- Notiz über die Bestimmung der Phosphorsäure in löslichen Phosphaten 407 R.
- Über die Bestimmung von Eisen und Aluminium in Phosphaten 407 R.
- Ehrenfeld, Charles Hatch, Studium des chemischen Verhaltens von Wolfram und Molybdän, sowie ihrer Trioxyde 235 R.
- Eschenhagen, M., Über ein Quecksilberthermometer mit Fernbeobachtung durch elektrische Übertragung 238 R.

- Étard, Experimentaluntersuchung über gesättigte Lösungen 131 R.
- Ewan, Thos., Über das Verhältnis der Oxydation v. Phosphor, Schwefel und Aldehyd 133 R.
- Über die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen 227 R.
- Über die Schnelligkeit der Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd 398 R.
- Ewing, A. R., s. Henderson, G. G.

F.

- Fawcett, P. G., Die elektrische Kraft von Gemengen von Stickstoff und Wasserstoff 226 R.
- F. B., s. Chattock, A. P.
- Fenton, H. J. H., Über eine neue Darstellungsmethode von Dihydroxyweinsäure und die Anwendung dieser Säure als Reagenz für Natrium 407 R.
- Fessenden, Reg. A., Bemerkung über die Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Wasser, Alkohol und ähnlichen Flüssigkeiten 397 R.
- Fileti, M., Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs. Antwort an Herrn V. Meyer 466 R.
- Fischer, B., und Grützner, B., Zur Kenntnis der Wismutsalze 138 R.
- Fletcher, L., Chemische Analyse des Meteorsteines von Makariwa bei Invercargill (Neuseeland) 146 R.
- Flink, G., Beschreibung eines neuen Mineralfundes aus Grönland 147 R.
- Förster, F., Über Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 274.
- Über die chemische Natur der Metalllegierungen 138 R.
- Fonzen-Diacon, M., Löslichkeit des wasserfreien Strontiumbromides in Alkohol und Krystalle dieses Salzes aus Alkohol 404 R.
- Foss, E., s. Fitzgerald, D.
- Fouqué, F., Beiträge zum Studium der Feldspäte in vulkanischen Gesteinen 472 R.

Fresenius, C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse 151 B.

Friedel, C., Über eine neue Reihe von Schwefelphosphorverbindungen, die Thiohypophosphate 232 R.

— M., Künstliche Darstellung des Martit 148 R.

— und Guérin, Nitride des Titans 88 C.

Friedheim, Carl, Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse 240 B.

Fritzgerald, D., und Foss, E., Die Farbe des Wassers 398 R.

G.

Gennari, G., s. Carrara, G.

Gentil, L., Über ein Vorkommen von optisch anomalem Kalkeisengranat (Topazolith) aus Algier 472 R.

Giorgis, G., Über das saure Thalliumkarbonat 404 R.

Glaser, F., Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode 145 R.

Goldstein, E., Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze 399 R.

Gondoin, M. J., Über ein Verfahren zur Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure 236 R.

Gray, James H., Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Metallen mit Anwendung auf Kupfer, Silber, Gold und Platin 224 R.

— Thomas, Über die Messung der magnet. Eigenschaften des Eisens 227 R.

Gregory, Joshua C., Der Entstehungszustand 229 R.

Griffiths, E. H., Über den Einfluss der Temperatur auf die spez. Wärme des Anilins 399 R.

Grodspeed, A. W., u. Smith, Edg. F., Spezifische Wärme des Wolframs 207.

Grosset, Th., Zur Kenntnis der artesischen Wasser in St. Petersburg 238 R.

Groth, P., Physikalische Krystallographie u. Einleitung in die krystallographische Kenntnis der wichtigeren Substanzen 152 B.

Grützner, B., s. Fischer, B.

Guldberg, C. M., Das Molekularvolum bei absolutem Nullpunkt 465 R.

Gunn, Alexander, Eine neue Reaktion zur Veranschaulichung der Dissoziationserscheinung 226 R.

Guye, Ph. A., Molekulargewichtsbestimmungen v. Flüssigkeiten 464 R.

H.

Hantzsch, A., Über die Salze der stickoxydschwefligen Säure 232 R.

Hartog, P. J., Über die Unterscheidung zwischen Gemengen und Verbindungen 130 R.

Haykraft, H. C., s. Ayrton, W. E.

Heidenreich, Karl, s. Curtius, Th.
Henderson, G. G., u. Ewing, A. R., Über die Einwirkung saurer Oxyde auf Hydroxysäuren. I. Metallische Tartrarsenite 405 R.

— James B., Über den Einfluss magnetischer Felder auf die elektrische Leitfähigkeit des Wismuts 227 R.

— s. Walker, James.

Hering, C. A., Über elektrolytische Kupfergewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 239 R.

— R., Über Wasserreinigung 469 R.

Hess, W., Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten 407 R.

Heycock, C. T., u. Neville, F. H., Über die Bestimmung hoher Temperaturen durch Widerstandsmessung eines Platin-Pyrometers 399 R.

Hibbs, Jos. G., u. Smith, E. F., Über die Einwirkung v. metallischem Magnesium auf Manganosalze 406 R.

Hitchcock, Fanny R. M., Wolframate u. Molybdate d. seltenen Erden 235 R.

- Hoffmann, G. C., Chemische Beiträge zur Geologie von Canada 473 R.
 Hofmann, K. A., u. Wiede, O. F., Neue Nitroverbindungen d. Eisens 318.
 Hollemann, A. F., und Antusch, A. C., Studien über die Löslichkeit von festen Nichteletrolyten in Mischungen 465 R.
 Holst, H., s. Prytz, K.
 Hopkinson, J., Über die spezifische Leitfähigkeit v. Wasser, Alkohol etc. 397 R.
 — und Wilson, E., Ausbreitung der Magnetisierung v. Eisen infolge des elektrischen Stroms im Eisen 227 R.
 Hummel, J. J., s. Thorpe, T. E.

I.

- Igelström, L. J., Mineralogische Notizen 146 R.
 — Plumboferrit v. der Sjögrube 473 R.

J.

- Jakowkin, A., Der osmotische Druck vom Gesichtspunkt der chemischen Theorie der Lösungen 394 R.
 — Über die Verteilung der Substanzen zwischen den Lösungsmitteln 396 R.
 Jannasch, P., Aufschliessung d. Silikate unter Anwendung von reinem Bleikarbonat 364.
 — Über die Trennung des Arsens, des Zinns oder des Antimons von Blei, Kupfer, Silber, Kadmium, Kobalt, Nickel etc. 407 R.
 — und Röttgen, A., Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch H_2O_2 : X: Trennung des Bi und Pb von Cd, sowie desselben von Cu u. Cd 302.
 Jannasch u. Weingarten, P., Eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Wassers in Silikaten 352.
 — — Über chem. Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians 356.
 Jaumann, G., Zur Kenntnis des Ablaufes der Lichtemission 227 R.

Johnson, Frank, Die Bestimmung des Schwefels in Pyriten 240 R.

— J. W., Die Bestimmung von Phosphorsäure 144 R.

Joung, Sydney, Einfluss d. relativen Volume von Flüssigkeit und Dampf auf den Dampfdruck einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur 394 R.

K.

Kahlbaum, G. W. A., Handquecksilberluftpumpe nach dem Sprengel'schen Prinzip 408 R.

— Notiz über eine äußerst einfache Laboratoriumsschleuder. Apparat zur fraktionierten Destillation bei sehr niedr. Drucken 469 R.

— und v. Wirkner, C. G., Das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen; Herrn U. Dühring zur Antwort 397 R.

Kalikinski, G., Über die Bildungswärme der Hydrate des Calciumsulfates 132 R.

Keler, H. v., und Lunge, G., Untersuchungen über die schwefelsaure Thonerde des Handels 408 R.

Keller, H. F., Einige neue Beiträge z. Kenntnis metallischer Reduktionsmittel 232 R.

Lord Kelvin u. Maclean, Magnus, Über d. Elektrisierung v. Luft 226 R.

Kemp, Geo. T., Eine neue Methode der quantitativen Bestimmung von Stickstoffoxydul 468 R.

Kippenberger, C., Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke 408 R.

— Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- u. Mineralwässern mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monokarbonaten gebundenen Kohlensäure nebst Beiträgen z. Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in Wässern 469 R.

Klement, C., Über die Bildung des Dolomits 473 R.

Klimenko, E., Über die Reaktion, welche in Gegenwart von Salzsäure und Chlormetallen bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers sich abspielt 402 R.

— und Rudnitzky, W., Über den Einfluß der Salzsäure u. der Chlormetalle auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers 403 R.

Knox, W. F., Über das Leitungsvermögen wässeriger Lösungen d. Kohlensäure 397 R.

König, Arthur, Ein neues Spektralphotometer 228 R.

Köttgen, Else, Untersuchung der spektralen Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen 227 R.

Konowalow, D., Über die Löslichkeit der Gase 129 R.

Kosmann, Über das Abbinden und Erhärten des Gypses 471 R.

Krakau, A., Über die Dissoziationsspannung des Palladiumwasserstoffes 395 R.

Krenner, J. A., Lorandit, ein neues Thalliummineral 473 R.

Krüss, Gerhard, u. Unger, Oskar, Die Schwermetallsalze der Bichromsäure 452.

Küster, F.W., Logarithmische Rechen-
tafeln für Chemiker 242 B.

Kuntze, O., s. Muthmann, W.

Kurilow, W., Über die Dissoziations-
spannung fester Systeme 130 R.

Kurnakow, N., Einfluß d. Hydratation
auf die Löslichkeit 103.

L.

Laar, J. J. van, Über die genauen
Formeln für den osmotischen Druck,
für die Änderungen der Löslichkeit,
für Gefrierpunkts- und Siedepunkts-
änderungen, und für die Lösungs-
und Verdünnungswärmen bei in Lö-
sung dissoziierten Körpern 225 R.

Lamb, Th., s. Meyer, Victor.

Z. anorg. Chem. VIIL

Landolt, H., Methode zur Bestim-
mung der Rotationsdispersion mit
Hilfe von Strahlenfiltern 133 R.

Laszezynski, St. v., Über die Lös-
lichkeit einiger anorganischer Salze
in organischen Flüssigkeiten 130 R.

Laurie, A. P., Über die elektromo-
torische Kraft von Legierungen in
einer Voltaschen Zelle 398 R.

Lea, M. Carey, Neue Darstellungsmethoden von Platinochloriden und
wahrscheinliche Existenz eines Platin-
subchlorids 121.

Leod, Herbert Mc., Über Schullers
gelbe Modifikation des Arsens 138 R.

Lermantoff, W., s. Djakonow, D.

Lévy, Titan 81 C.

Lewis, Percy Benedikt†, mitge-
teilt von Wildermann, M., Methode
zur Bestimmung der Gefrierpunkte
von sehr verdünnten Lösungen 225 R.,
396 R.

Lindner, S. E., u. Pieton, Harold,
Lösung und Pseudolösung. II. Über
einige physikalische Eigenschaften
des Arsentrisulfids und anderer Lö-
sungen 395 R.

Lindström, G., Mineralanalysen
147 R.

Linebarger, Über das Schroeder-Le
Chateliersche Gesetz bei Lösung von
Salzen in organischen Lösungsmitteln
396 R.

Liverseegee, J. F., Ein neuer Schwefel-
wasserstoffapparat 143 R.

— Die Westphalsche Wage für Wachs
und Harze 144 R.

Liversidge, A., Nantokit von New
South Wales 473 R.

Lossen, C., Kurze Mitteilung über
ein neues Verfahren, goldführende
Erze mit Brom zu behandeln unter
Regeneration des angewandten Broms
144 R.

Louginine, W., Beschreibung der
verschiedenen Methoden zur Ermitte-
lung der Verbrennungswärme von
organischen Verbindungen 410 R.

- Lüpke, R., Versuche zur Veranschaulichung der neueren Theorie der Elektrolyse 397 R.
 Lunge, G., Über die Anwendung von Lackmus und Methylorange als Indikatoren in der Mafsanalyse 408 R.
 — Über die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies 471 R.
 — s. Keler, H. v.
 — u. Pelet, L., Über die Darstellung von Chlor aus Salzsäure mittels Salpetersäure 470 R.

M.

- Maclaurin, J. S., Über die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf Neuseeländisches Gold und Silber 403 R.
 Maclean, Magnus, s. Lord Kelvin.
 Macnab, William, u. Ristori, E., Untersuchungen über moderne Explosivstoffe 239 R.
 Mahlke, Alfons, Über die Beziehung hochgradiger Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59^{III} auf das Luftthermometer zwischen 300 und 500 Grad 238 R.
 Mathias, E., Über die spezifische Wärme der flüssigen schwefligen Säure 132 R.
 Meldola, R., s. Thorpe, T. E.
 Menschutkin, N., Über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine 130 R.
 Messner, J., Krystallisierte Kupferferrocyanide 368.
 Metzner, R., Versuche über die Verbindungen des Anhydrides der Fluorwasserstoffsäure mit Wasser 138 R.
 Meyer, Ernst v., Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart 151 B.
 — Lothar, Über Acetylen, eine Warnung 137 R.
 — Ein Trockenschränken aus Aluminium 143 R.
 — u. Seubert, Karl, Über das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes 135 R.

- Meyer, Victor, Über die Entstehung von Dikarboniden aus Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur 137 R.
 — Der Molekularzustand des Kalomeldampfes 141 R.
 — Über Kalomel 467 R.
 — Über Natriumnitroäthan 401 R.
 — Riddle, W., u. Lamb, Th., Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze 131 R.
 Michel, L., Künstliche Darstellung des Powellits 472 R.
 Milch, L., Über ein neues Arsenat von Laurion 473 R.
 M'Millan, Walter G., Zwei neue Kalorimeter zur Kohlenstoffbestimmung 238 R.
 Moissan, Bestimmung der Dichtigkeit der geschmolzenen Magnesia 230 R.
 — Darstellung eines krystallisierten Aluminiumcarbides 230 R.
 — Darstellung eines neuen krystallisierten Calciumcarbides im elektrischen Ofen; Eigenschaften des neuen Körpers 231 R.
 — Darstellung und Eigenschaften des Borcarbids 231 R.
 — Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliciumcarbides 231 R.
 — Darstellung von sich aufblähendem Graphit im elektrischen Ofen 472 R.
 — Die Einwirkung des elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisiertes Silicium 231 R.
 — Neuere Untersuchungen über das Chrom 234 R.
 — Studie über Graphit aus Eisen 471 R.
 — Studie über krystallisiertes Baryum und Strontiumacetylen 230 R.
 — Titanmonoxyd 81 C.
 — Über die Bestimmung des Bors 143 R.
 — Über die Darstellung von sich aufblähendem Graphit 148 R.
 — Über die Verflüchtigung des Kohlenstoffes 231 R.

Moissan, Untersuchung des Eisens von Orifas 148 R.

— Verunreinigungen des Aluminiums des Handels 239 R.

Montemartini, Cl., s. Paternò, E.

Moore, Thomas, Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nickelcyanür-Cyankalium. Ein magnetisches Nickeloxyd 406 R.

Morgan, J. J., Schema für die Analyse von Eisenerzen 471 R.

Moureu, M. Ch., Wirkung des Thionylchlorids auf einige unorganische und organische Verbindungen 138 R.

— Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxalsäure und Ameisensäure 232 R.

Müller, F. C. G., Zur Absorption des Natriumlichtes durch Natriumdampf 399 R.

Muir, M. M., Pattison und Eagles, E. M., Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthalogenverbindungen 406 R.

Muthmann, W., u. Kuntze, O., Über die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare 134 R.

N.

Nagy-Ilosva, L. I. von, Von den bei der Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak sich bildenden Nebenprodukten 400 R.

Natterer, Konrad, Aus den Berichten der Kommission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres: Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer 239 R.

Nef, J. U., Über das zweiwertige Kohlenstoffatom 466 R.

— Über die Konstitution der Salze der Nitroparaffine 466 R.

Neubauer, H., Einiges aus der analytischen Praxis 407 R.

Neumann, G., Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren 235 R.

— Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titrieren mit Natriumsulfid 236 R.

Neville, F. H., s. Heycock, C. T.

Nieson u. Petterson, Titan 81 C.

Noble, A., Untersuchungen über Explosivstoffe 239 R.

Nordenskiöld, G., Über einige Mineralien von Igaliko (Grönland) 147 R.

O.

Oehmichen, R., Zink- u. zinnhaltige Legierungen 471 R.

Ogloblin, W., Bleichen der auf Baumwollgeweben fixierten Pigmente 145 R.

Olzewski, C., Über die Verflüssigung der Gase 394 R.

Ossan, A., Krystallographische Untersuchung einiger neuer chilenischer Mineralien 146 R.

Ossipow, J., Über das Brennen des Sauerstoffes im Ammoniak 135 R.

Ostwald, W., Das Chemometer 226 R.

— Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft 226 R.

P.

Pallache, Ch., Crossit, ein neuer Natronamphibol 146 R.

Parker, C. E., Ein Extraktionsapparat 469 R.

— Harry George, s. Richards, Theodore William.

Paternò, E. u. Montemartini, Cl., Über die größte Gefrierpunktserniedrigung von Mischungen 131 R.

Pelet, L., s. Lunge, G.

Pennington, Mary E., u. Edgar F. Smith, Atomgewicht von Wolfram 198.

Perkin, W. H., s. Thorpe, T. E.

Petterson, s. Nilson.

Pfaff, F. W., Beiträge zur Erklärung über die Entstehung des Magnesits und Dolomits 150 R.

Phipson, T. L., Der freie Sauerstoff der Atmosphäre 229 R.

— Über die Entstehung der atmosphärischen Salpetersäure 401 R.

- Phipson, T. L., Über die Natur des neuen in der Atmosphäre angenommenen Elementes 466 R.
- Piccini, A., Über die Lösungen des grünen Chromchlorids $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 115, 406 R.
- Pictet, Raoul, Der Einfluss niederer Temperaturen auf die Gesetze der Krystallisation 399 R.
- Die Erstarrung der Schwefelsäure bei verschiedenen Konzentrationsgraden 397 R.
- Erstarrungspunkte verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser 396 R.
- Experimentaluntersuchungen über den Einfluss niedriger Temperaturen auf die Phosphoreszenzerscheinungen 133 R.
- und Altschul, Michael, Die Gefrierpunkte v. verschiedenen Flüssigkeitsgemengen 465 R.
- — Über das Verhalten der Phosphoreszenzerscheinungen bei sehr tiefen Temperaturen 227 R.
- Picton, Harold, s. Linder, S. E.
- Pissarewsky, P., Über Calciumselenat 136 R.
- Pollard, W., s. Seubert, Karl.
- Pontoni, A., Über die mineralogische und chemische Zusammensetzung einiger Granite und Porphyrite des Bachergebirges 150 R.
- Potylitzin, A., Über die Bildungswärme der Hydrate des Calciumsulfates 132 R.
- Pulfrich, C., Über eine neue Spektroskopkonstruktion 133 R.
- Pupin, M. J., Eine automatische Quecksilberluftpumpe 408 R.
- Prytz, K., u. Holst, H., Die Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes in Wasser bei dessen Gefrierpunkt 397 R.
- R.**
- Rammelsberg, C., Über die chemische Natur des Stauroliths 149 R.
- Ramsay, W., Die Komplexität und Dissoziation von Flüssigkeitsmolekülen 226 R.
- Die Nichtexistenz von gasförmigem Stickstofftrioxyd 231 R.
- Die molekulare Oberflächenenergie der Ester, sowie ihre Änderung mit der chemischen Konstitution 226 R.
- u. Aston, Emily, Die molekulare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht assoziierender Flüssigkeiten 225 R.
- s. Rayleigh, Lord.
- Rayleigh, Lord und Ramsay, W., Argon, ein neues Gemengteil der Atmosphäre 465 R.
- Reis, M. A., Zur Bestimmung von Schwefel in Eisen 240 R.
- Reitzenstein, Fritz, Über die Einwirkung reduzierender Mittel auf Metalleyanide und einige Metallsalze mit organischen Basen 233 R.
- Retgers, J. W., Über Kaliumnatriumchlorat 400 R.
- Rhodin, J., s. Swan, J. W.
- Richards, J. W., Über die Widerstandsfähigkeit einiger leichter Aluminiumlegierungen gegen verschiedene Lösungen 404 R.
- Theod. Williams, Neubestimmung des Atomgewichtes von Strontium. I. Analyse von Strontiumbromid 253.
- — und Parker, Harry George, Über die Einschließung von Baryumchlorid durch Baryumsulfat 414.
- Riche, M. A., Untersuchungen über die Legierungen des Aluminiums 408 R.
- Riddle, W., s. Meyer, Victor.
- Rimbach, E., Über das Verhältnis der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht 144 R.
- Riggs, R. B., Qualitative Trennung des Chroms vom Eisen und Aluminium 236 R.
- Ristori, E., s. Macnab, William.
- Robinson, H. L., Die Gegenwart von Vanadin im Ätznatron des Handels 239 R.

- Röttgen, A., s. Jannasch, P.
 Roozeboom, N. W. Bakhuis, Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen, mit Einschluss der chemischen Umsetzung 130 R.
 Roscoe, Henry E. und Classen, Alexander, Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der anorganischen Chemie 409 B.
 Roszkowski, Jan, Studien über die kathodische Polarisation, I. und II. 227 R.
 Rousseau, G. u. Allaire, H., Neue Untersuchungen über künstl. Bromboracite 148 R.
 Rowland, Henry A., Die Trennung der seltenen Erden 136 R.
 Rudnitzky, W., s. Klimenko, E.
 Russell, W. J., s. Thorpe, T. E.

S.

- Salomon, F., Einige Anwendungen des Barothermoskops und der absoluten Mittesinnalskala in Theorie und Praxis 408 R.
 Salomons, David, Über einige Erscheinungen in Vakuumröhren 227 R.
 Saussure, René de, Graphische Darstellung thermodynamischer Probleme 399 R.
 Schär, Ed., Bemerkungen über unterschweflige (hydroschweflige) Säure 138 R.
 Scheiding, Fr., Mitteilungen aus der analytischen Praxis 470 R.
 Schiff, Robert u. Tarugi, N., Ausschluss d. Schwefelwasserstoffstromes aus der qualitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure 406 R.
 Schmidt, B., Neues Verfahren für die Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies mit gleichzeitiger Bildung von Eisensulfat 471 R.
 — F. W., Über ein weißes, in Ammonkarbonat lösliches Zinnsulfid 142 R.
 — G. C., s. Wiedemann, E.
 Schneider, E. A., Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin 98.
 — Kritische Studien auf dem Gebiete der Chemie des Titans 80.
 Schtscherbatschow, A. u. Beke-
 tow, N., Über eine neue Methode zur Darstellung von metallischem Cäsium 136 R.
 Schütz, E., s. Arzruni, A.
 Schuster, A., Elektrische Notizen (über Widerstandsmessung) 398 R.
 Seubert, Karl und Pollard, William, Acidimetrische Bestimmung der Molybdänsäure 296.
 — Atomgewicht des Molybdäns 434.
 — s. Meyer, Lothar.
 Seyler, C. A., Bemerkungen zur Wasseranalyse 144 R.
 — Bestimmung von Karbonaten und kaustischen Alkalien in Gemengen 236 R.
 Skraup, Zd. H., Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung 465 R.
 Smith, Edgar F. und Weis, En. D., Atomgewicht von Wolfram 205.
 — s. Grodspeed, A. W.
 — s. Hibbs, Jos. G.
 — s. Pennington, Mary E.
 Smithells, A., Über das Leuchten der Gase 398 R.
 Smyth jun., C. H., Die Hämatite von Clinton in den östlichen Vereinigten Staaten 150 R.
 Spring, W., Über das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen 130 R.
 — Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in roten Zinnober und über die Dichte und die spezifische Wärme dieses Körpers 404 R.
 — Über Farbe, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung des Wasserstoffsperoxyds 424.

- Stanojewitsch, D., Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose 408 R.
- Stavenhagen, A., Beiträge zur Kenntnis der Arsenite 404 R.
- Stelzner, A. W., Bemerkungen über Zinkenite von Oruro in Bolivia 473 R.
- Stoney, Johnstone, Argon — eine Hypothese 401 R.
- Über das „Elektron“ oder das Atom der Elektrizität 226 R.
- Stracciati, E., s. Bartoli, A.
- Streintz, Franz, Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente 224 R.
- Stroud, W., s. Thorpe, T. E.
- Sutherland, William, Weitere Studien über Molekularkraft 394 R.
- Swan, J. W., Über einige Zellenkombinationen mit einem geschmolzenen Elektrolyten und einem gasförmigen Depolarisator 226 R.
- und Rhodin, J., Messungen des absoluten spezifischen Widerstandes von reinem elektrolytischen Kupfer 227 R.

T.

- Tafel, Julius, Über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol 135 R.
- Tarugi, N., s. Schiff, Robert.
- Tasilly, Thermische Studie über Calciumoxybromid und -oxyjodid 132 R.
- Tatnall, Robert, s. Crew, Henry.
- Thaddéeff, Konstantin, Über gewisse aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmäßigkeiten 394 R.
- Threlfall, Richard, Brearley, Joseph Henry Drapier u. Allen, J. B., Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften reiner Substanzen; No. 1: Die elektrischen Eigenschaften von reinem Schwefel 227 R.
- Thomas, J. W., Über die Chemie der Kohlenstoffbildung 137 R.

- Thorpe, T. E., Hummel, J. J., Perkin, W. H., Russell, W. J., De W. Abney, W., Stroud, W. u. Meldola, R., Die Einwirkung von Licht auf bleichende Farben 239 R.
- Tomlinson, Herbert, Über den Einfluß mechanischer Kraft und von Magnetisierung auf die physikalischen Eigenschaften von Eisen-Nickel-Legierungen u. Manganstahl 227 R.
- Traube, H., Krystallographische Mitteilungen 134 R.
- Beiträge zur Kenntnis des Nephelins und des Davyns 149 R.
- J., Bemerkung 465 R.
- Methode der Molekulargewichts- u. Konstitutionsbestimmung 465 R.
- Molekulargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe. VI. Abhandl. 338.
- Über Ursache d. osmotisch. Druckes und der Ionisation (elektrolytischen Dissoziation) 323.
- Grundlagen eines neuen Systems der Elemente 77, 229 R.
- Das atomare und molekulare Lösungsvolumen 12, 229 R.

U.

- Unger, Oskar, s. Krüss, Gerhard.

V.

- Varet, R., Untersuchungen über das Quecksilberoxydnitrat 233 R.
- Untersuchungen über die Sulfate des Quecksilberoxydes 142 R.
- Untersuchungen über pikrinsaures Quecksilberoxyd 233 R.
- Veesenmeyer, E., s. Barnes, H. H.
- Verschaffelt, J., Die Lösungstension als Hilfsmittel f. d. Bestimmung von Umwandlungstemperaturen 225 R.
- Volhard, J., Verbesserte Laboratoriumsapparate 469 R.
- Vrba, K., Mineralogische Notizen. VI. 473 R.

W.

- Wadsworth, F. L. O., Beschreibung einer sehr empfindlichen Form des Thomson-Galvanometers. Über verschiedene Galvanometer-Konstruktionen 398 R.
- Ein neuer Spektroskopspalt m. Doppelbewegung 133 R.
- Spektroskope mit festen Armen 228 R.
- Wagner, P., Die Bestimmung d. citratlöslichen Phosphorsäure in Thomas-schlacken und unaufgeschlossenen mineralischen Phosphaten 145 R.
- Kann man schwerlösliche Thomas-schlacke in leichtlösl. verwandeln? 145 R.
- Wakeman, A. J., Über die Beeinflussung der Molekularleitfähigkeit der Essigsäure durch kleine Mengen anderer elektrolytischer Substanzen. Anwendung der Theorie der isohydrischen Lösungen 130 R.
- Walden, P., Über d. optische Drehung der Ionen 133 R., 228 R.
- s. Bischoff, C. A.
- Walker, James, und Henderson, James, Bestimmung d. Halogene in organischen Verbindungen 468 R.
- Wanklyn, J. A., Neues Beweismaterial zur Feststellung des Kohlenstoffatomgewichtes 137 R.
- Richtigstellung des Atomgewichts vom Kohlenstoff 230 R.
- und Cooper, W. J., Notiz über eine neue Klasse von Verbindungen inaktiver Kohlenwasserstoffe 231 R.
- Warburg, E., Über Wärmeleitung u. Temperatur der in Geisslerschen Röhren leuchtenden Gase 399 R.
- Warren, H. N., Die Magnesium-Voltazelle 226 R.
- Ein elektrischer Ofen für den Vorlesungstisch 237 R.
- Eine neue Methode der Analyse v. Zink-Kupferlegierungen 468 R.
- Warren, H. N., Reduktion von Thonerde und der feuerbeständigen Erden mittelst Wasserstoff 136 R.
- Über eine neue elektrische Batterie 398 R.
- Washington, H. S., Kupferkristalle in Avanturinglas 146 R.
- Weingarten, P., s. Jannasch, P.
- Wense, W., Über die Bestimmung v. Brom neben Chlor 467 R.
- Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen II: 153; Konstitution d. Platinammoniaksalze und anderer Metallammoniak 156; Konstitution des Dichrokokobalddichlorid und Substitutionsfähigkeit von NH_3 durch H_2O in Kobaltammoniaksalzen 161; Konstitution der Triaminkobaltnitrite von Erdmann u. Gibbs 174; Konfiguration der geometrisch isomeren Kobaltammoniak 182.
- Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen III: Über Beziehungen zwischen Koordinations- und Valenzverbindungen 189.
- Wesendonck, K., Über d. kritischen Zustand 130 R.
- Whetham, W. C. Dampier, Über die Geschwindigkeiten der Ionen u. die relative Ionisationskraft von Lösungsmitteln 226 R.
- Wiede, O. F. s. Hofmann, K. A.
- Wiedemann, E., u. Schmidt, G. C., Über Bildung von Ozon unter dem Einflusse von elektrischen Oscillationen 226 R.
- Wiik, F. J., Über eine krystallochemische Theorie der Silikate 146 R.
- Wildermann, Mejer, Zur Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers 225 R.
- Der experimentelle Beweis der van't Hoff'schen Konstante, des Arrhenius'schen Satzes, des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in sehr verdünnten Lösungen 225 R.
- s. Lewis, P. B.
- Wilson, E., s. Hopkinson, J.

- Winkler, C., Atomgewichte v. Nickel und Kobalt 1, 291.
 — Verhalten der Titansäure zu Magnesium 82 C.
 Wirkner, C. G. von, s. Kahlbaum, Georg W. A.
 Wöhler, Titanchloridchloreyan 92 C.
 Wolffenstein, Richard, Konzentration und Destillation von Wasserstoffsuperoxyd 229 R.
 Wrablewsky, A., Zur Dialyse 408 R.
 Wright, C. R. Alder, Die Zusammensetzung und Konstitution gewisser Legierungen 467 R.
 Wüst, F., Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohle als Elektrizität 238 R.
 Wulff, L., Mitteilungen zur Kenntnis der regulär krystallisierenden Substanzen 134 R.

- Wyrouboff, M. G., Einige Beobachtungen über die Amidochrome 234 R.

Z.

- Zaleski, Stanislaus, Über d. Kieselsäure- und Quarzgehalt mancher Granite 150 R.
 Zelinsky, N., Über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Alkalisalze von Nitroverbindungen der Fettreihe 397 R.
 — Notiz über Natrium- und Kaliumnitromethan 401 R.
 Zoppellari, J., Über die Atomrefraction des Selens 402 R.
 Zórawski, M., Über ein Kapillarelektrometer 144 R.

